GENERAL LIBRARY
APR 13 1920
UNIV. OF MICH.

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS in Stockholm, E. BECKMANN in Grosslichterfelde, G. BREDIG in Karlsruhe i. B., E. COHEN in Utrecht, H. GOLDSCHMIDT in Kristiania, F. HABER in Dahlem, A. HANTZSCH in Leipzig, M. LE BLANC in Leipzig, H. LE CHATELIER in Paris, O. LEHMANN in Karlsruhe, W. NERNST in Berlin, A. A. NOYES in Boston, O. PETTERSSON in Stockholm, L. PFAUNDLER in Graz, TH. W. RICHARDS in Cambridge, R. SCHIFF in Pisa, T. E. THORPE in London, P. WALDEN in Riga, R. WEGSCHEIDER in Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

GEH. HOFRAT, PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCIII. BAND. 6. HEFT

MIT 18 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1919

Ausgegeben am 9. Dezember 1919. Preis des Bandes (6 Hefte) M. 24.—.

Inhalt.

Seite

Ernst Kröber, Zum Molekularzustand von Flüssigkeiten und Lösungen . . . 641

Ernst Rosenbohm, Über den Magnetismus von Metallammoniaken. (Mit 2 Figuren im Text) 693

Iwan Bolin und *Gunnar Linder*, Das Verhalten der Fehlingschen Lösung im Licht. (Mit 9 Figuren im Text) 721

K. K. Järvinen, Über die Molekularattraktion. IV. (Mit 1 Figur im Text) . . 737

K. K. Järvinen, Der Sättigungsdruck, berechnet aus der Temperatur, Verdampfungswärme und dem Molarvolumen der Flüssigkeit, unter Anwendung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes. (Mit 1 Figur im Text) . . . 743

M. Hofsäss, Über einen eigenartigen Fall rhythmischer Kristallordnung. (Mit 1 Figur im Text) 754

O. Faust, Viskositätsmessungen. (Mit 2 Figuren im Text) 758

FRANZ SCHMIDT & HAENSCH

OPTISCH-MECHANISCHE WERKSTÄTTEN

Polarisations-Apparate / Spektral-Apparate
Photometer u. Spektralphotometer / Kolorimeter
für wissenschaftliche und technische Zwecke

„Pomi" Farbenmisch-Apparat nach Ostwald
Projektions-Einrichtungen . Spezial-Ausführung
Kugelepiskope

D. R. P. Nr. 250314 und Nr. 252920

Preislisten kostenfrei!

BERLIN S 42 / PRINZESSINNENSTR. 16

Zum Molekularzustand von Flüssigkeiten und Lösungen.

Von

Ernst Kröber[1]).

(Eingegangen am 7. 5. 19.)

Einleitung.

In der Arbeit Mühlenbeins[2]) „Über die innere Reibung von Nichtelektrolyten" wurde die Vergleichbarkeit von Lösungen, die in bezug auf den gelösten Stoff äquimolekular sind, hinsichtlich der Reibung untersucht. Es wurde nach den Mengen des Lösungsmittels gefragt, die in solchen Lösungen enthalten sind, d. h. nach dem Gewicht eines Liters Lösung minus dem Gewicht des darin enthaltenen gelösten Stoffes. Die Untersuchung erstreckte sich auf doppelt- bis $^1/_8$-normale Lösungen, deren innere Reibung bestimmt wurde. Mühlenbein fand, dass in den in bezug auf den gelösten Stoff äquimolekularen Lösungen die Menge des Lösungsmittels gleich ist oder wenigstens nur innerhalb enger Grenzen schwankt. Für $^1/_8$-molekulare Lösungen mit Benzol als Lösungsmittel fand er die Menge des in den verschiedenen Lösungen enthaltenen Benzols zu etwa 864 g im Liter mit einer grössten Abweichung von 0·3% vom Mittelwert, für die $^1/_1$-molekularen Lösungen erhielt er 784 g Benzol und eine grösste Abweichung von 2% von diesem Mittelwert.

Auf Anregung von Herrn Professor Dr. J. Wagner habe ich die von Mühlenbein nur nebenbei vorgenommenen Untersuchungen weiter ausgedehnt und zum Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen und Überlegungen gemacht.

Auf Grund der Ergebnisse von Mühlenbein gewann es den An-

[1]) Der Verfasser ist am 20. Oktober 1914 bei Becelaere für das Vaterland gefallen, nachdem er im Jahre 1914 auf Grund dieser Arbeit in Leipzig promoviert war. Die Dissertation ist beim vorliegenden Abdruck nur unwesentlich gekürzt, zu erwähnen ist die Weglassung eines 62 Nummern umfassenden Literaturverzeichnisses.

[2]) Leipziger Dissertation 1901, vgl. auch Julius Wagner, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 867 (1903).

schein, als ob in einem bestimmten Lösungsmittel gleiche Anzahlen von Molen verschiedener Stoffe immer gleiche Mole des Lösungsmittels ersetzen. Es fragt sich, wie weit sich dies bestätigt oder wie weit Abweichungen davon stattfinden. Es ist ersichtlich, dass bei dem Bestehen dieser Gesetzmässigkeit eine einfache Molekulargewichtsbestimmung gegeben wäre, die auch dann noch von Nutzen sein könnte, wenn die Gesetzmässigkeit nur angenähert gelten würde.

Diese Frage wird im ersten Teile der vorliegenden Arbeit behandelt durch Untersuchung von gleichmolekularen Lösungen.

Im zweiten Teile sind die Volumänderungen beim Lösungsvorgang, welche gleichfalls aus dem auf Grund der experimentellen Ergebnisse berechneten Zahlenmaterial hervorgehen, Gegenstand der Besprechung.

1. Teil.

Experimentelles.

Es wurden die Dichten einer grossen Anzahl von flüssigen und festen Stoffen bestimmt. Ausserden wurden die Dichten der Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten, von festen Stoffen in Flüssigkeiten und schliesslich in geringem Umfang auch von festen Stoffen in festen untersucht.

Für die Dichtebestimmung bei konstanter Temperatur wurde ein kleines pyknometerartiges Glasgefäss benutzt, dessen Inhalt etwa 2·5 cm betrug. Der obere Teil dieses Gefässes bildete einen 5 cm langen Hals mit einem Durchmesser von etwa 5 mm. Dieser Hals war mit einer Millimeterteilung versehen. Dadurch wurde es möglich, für jede Füllung, die die Teilung erreichte, nach Eichung des Gefässes das Volumen zu bestimmen. Es war nur noch nötig, jedesmal, wenn es sich um Lösungen handelte, bei denen ein Schütteln und somit ein Benetzen der Gefässwand oberhalb des Meniskus unvermeidlich war, eine Korrektur anzubringen. Diese Korrektur konnte durch vorhergehende Kontrollversuche mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Es mussten zu dem abgelesenen Meniskusstand je nach dem Stand 0·2 bis 0·4 Teilstriche addiert werden, wobei der Fehler höchstens $\pm$ 0·1 Teilstriche betrug. Die Unsicherheit der Meniskusablesung betrug ebenfalls $\pm$ 0·1 Teilstriche, was in der Volumbestimmung einem Fehler von $\pm$ 0·002 ccm entsprach. Da durch die Benetzung der Gefässwand, wie eben gesagt, etwa ein gleicher Fehler verursacht wurde, so konnte der Fehler in der Volumbestimmung ungünstigenfalls $\pm$ 0·004 ccm betragen.

Als konstante Temperatur wurde 25° gewählt. Das Bad wurde auf dieser Temperatur bis auf Abweichungen von $\pm$ 0·2° erhalten.

Gewogen wurde bis auf Milligramm genau.

Die Wahl eines kleinen Pyknometers machte sich nötig, um zu einer allgemeinen Orientierung ohne allzugrossen Substanzverbrauch eine möglichst grosse Zahl von Untersuchungen vornehmen zu können, besonders bei Untersuchung von Lösungen verschiedener Konzentration.

Die besondere Form des Pyknometers erwies sich nützlich bei Bestimmung der Dichte von Mischungen oder Lösungen bestimmter Konzentration. Die Mischung oder Lösung konnte in jedem Falle, mochte es sich um Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten oder von festen Stoffen in flüssigen handeln, in dem Pyknometer selbst vorgenommen werden, da der breite Hals sowohl ein bequemes Einbringen der betreffenden Substanzen als auch ein leichtes Vermischen oder Lösen durch Schütteln ermöglichte. Der Anteil der einzelnen Komponenten wurde einfach dadurch bestimmt, dass zunächst das Lösungsmittel eingebracht und gewogen wurde, und dann der zu lösende Stoff zugesetzt und das Gefäss abermals gewogen wurde. Die Zeit, während der das Gefäss zum Einbringen der zu lösenden Substanz geöffnet wurde, war so kurz, dass selbst bei den am meisten flüchtigen Stoffen von dem zuerst eingebrachten und bereits gewogenen Lösungsmittel so wenig verdampfte, dass dies vernachlässigt werden konnte. Dies wurde durch besondere Kontrollversuche festgestellt. So verdampften z. B. bei 25° aus dem offenen Gefäss, das bis zum obersten Teilstrich gefüllt war, folgende Mengen während einer Minute:

Substanz	Gramm
Benzol	0·00026
Ameisensaures Methyl	0·0022
Essigsaures Methyl	0·00051
Essigsaures Äthyl	0·00022
Buttersaures Propyl	0·00012
Aceton	0·00063
Hexan	0·00038
Äthylenbromid	0·000073
Oleïnsaures Äthyl	0·000013

Es brauchte also im wesentlichen nur beim ameisensauren Methyl der Verdampfung Rechnung getragen zu werden. Bei den meisten übrigen Stoffen fallen die verursachten Fehler weit unter die übrigen. Da alles weitere, Schütteln und Wägen der Lösung, in dem Gefäss selbst vorgenommen wurde, so wurde jeder andere Fehler durch Verdampfen oder sonstigen Stoffverlust ausgeschlossen. Es war also leicht möglich, Lösungen von bekannter Konzentration zu erhalten.

Zur Bestimmung der Dichte von festen Stoffen wurde die Schwebe-

methode angewendet. Die Herstellung des geeigneten Gemisches, in welchem der feste Stoff zum Schweben gebracht werden sollte, wurde ebenfalls in dem oben beschriebenen Gefäss vorgenommen. Es wurde auch versucht, die Dichte in der Weise zu bestimmen, dass der feste Stoff in demselben Gefäss geschmolzen wurde und nach dem Erstarren der Masse das Volumen durch Meniskusablesung an der Skala bestimmt wurde. Jedoch ist der erstarrte Stoff meist undurchsichtig und der Meniskus unregelmässig, so dass die Ablesung sehr unsicher ist. Allerdings boten sich auch bei der Dichtebestimmung mittels der Schwebemethode wegen der grossen Löslichkeit der untersuchten organischen Stoffe wie Azobenzol, Naphtalin, Phenanthren grosse Schwierigkeiten. Es bilden sich auf- oder absteigende Schlieren, die das Schweben beeinflussen. Ich kam am besten dadurch zum Ziel, dass ich zunächst eine Mischung von annähernd dem spezifischen Gewicht des festen Stoffes herstellte, dann den betreffenden Stoff bis zur Sättigung löste und schliesslich einen Überschuss von festem Stoff in der üblichen Weise zum Schweben brachte, wobei ich immer darauf achtete, eine möglichst konzentrierte Lösung zu haben.

Da der Fehler in der Volumbestimmung, wie oben gezeigt, etwa $\pm$ 0·004 ccm betrug und Mengen von 1·5 bis 2 ccm angewendet wurden, so betrug der Fehler in der Dichtebestimmung bei Flüssigkeiten $\pm$ 0·2 bis $\pm$ 0·3%. Bei festen Stoffen wurde der Fehler infolge der Schwierigkeit, den Moment des Schwebens festzustellen, etwas grösser; er betrug auf Grund von Parallelbestimmungen $\pm$ 0·5%. Es ist zu beachten, dass die angestrebte Genauigkeit bestimmt wurde durch die Aufgabe, die in der Einleitung gestellte Frage zu entscheiden, und somit durch die Hoffnung, zu einer Methode der Molekulargewichtsbestimmung zu gelangen. Für diesen Zweck aber stellt sich die erzielte Genauigkeit als vollständig genügend heraus, da ja für die meisten Zwecke die Kenntnis des Molekulargewichtes bis auf einige Prozent ausreicht.

Für die Bestimmung der Dichten bei verschiedenen Temperaturen wurde ein Landoltsches Pyknometer verwendet, welches 28·667 ccm fasste. Die Temperatur wurde bis auf $\pm$ 0·04° konstant gehalten; sie wurde zwischen 15 und 60° variiert. Natürlich musste bei Verwendung des Landoltschen Pyknometers die Bereitung der Lösung in einem anderen Gefäss vorgenommen werden und erst dann das Pyknometer mit der fertigen Lösung gefüllt werden. Die Unsicherheit, die hierdurch in der Kenntnis der Konzentration der Lösung durch Verdunsten von Lösungsmitteln entsteht, ist nicht von Belang, da für die

zu untersuchende Frage nicht so sehr eine genau bekannte Konzentration notwendig ist als eine für alle Temperaturen gleiche. Dies letztere aber wird leicht erreicht dadurch, dass mit einer und derselben Füllung die Dichte für jede Temperatur bestimmt werden kann, wenn man das Pyknometer bei der niedrigsten Temperatur füllt und wägt und dann dasselbe Verfahren bei höheren und höheren Temperaturen wiederholt.

Die verwendeten Präparate wurden mit wenigen Ausnahmen von Kahlbaum bezogen. Die flüssigen Präparate wurden einer Destillation unterworfen und die konstant siedenden Anteile verwendet. Die festen Stoffe wurden unmittelbar so verwendet, wie sie geliefert wurden.

Die Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig auf Anregung und unter experimenteller Leitung des Herrn Professor Dr. J. Wagner ausgeführt. Ich spreche Herrn Professor Wagner auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus.

Berechnung.

Bei Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten konnten leicht Lösungen beliebiger Konzentration erhalten werden, da nur teilweise mischbare Flüssigkeiten ausgeschlossen wurden. Es lagen daher stets für die Interpolation der Dichten der normalen Lösungen geeignete Werte vor. Bei festen Stoffen dagegen konnten in der Mehrzahl der Fälle die Dichten der normalen Lösungen nur durch Extrapolation gewonnen werden. Die hier durch Interpolation gewonnenen Dichten sind in den folgenden Tabellen besonders gekennzeichnet.

Ist d die Dichte der normalen Lösung, so ist $d.1000$ das Gewicht eines Liters der Lösung. Ist nun ferner P das Gewicht der darin enthaltenen Menge des Lösungsmittels und M_2 das Molekulargewicht des darin gelösten Stoffes, so ist:

$$P + M_2 = d.1000,$$
$$P = d.1000 - M_2.$$

Es ergibt sich also das Gewicht p des verdrängten Lösungsmittels, wenn die Dichte des Lösungsmittels d_1 ist:

$$p = d_1.1000 - (d.1000 - M_2),$$
$$p = (d_1 - d)1000 + M_2.$$

Die Zahl der verdrängten Mole des Lösungsmittels ist daher:

$$m = \frac{(d_1 - d)1000 + M_2}{M_1}, \qquad (1)$$

wobei M_1 das Molekulargewicht des Lösungsmittels im gasförmigen Zustand ist.

Unter der Voraussetzung, dass bei dem Lösungsvorgang eine Volumänderung, Kontraktion oder Dilatation nicht stattfände, wäre das Volumen des Moles des gelösten Stoffes, das ich zusetze, um eine normale Lösung zu erhalten, gleich dem Volumen der ersetzten Menge des Lösungsmittels. In diesem Falle würde die durch Gleichung (1) bestimmte Zahl m übereinstimmen mit der Zahl, die man auf folgende Weise erhält: Man berechnet die Anzahl der Mole des Lösungsmittels, welche in dem Volumen je eines Moles der gelösten Stoffe enthalten sind. Das Volumen eines Moles des gelösten Stoffes ist $\frac{M_2}{d_2}$, wenn d_2 die Dichte des gelösten Stoffes ist. Das Volumen eines Moles des Lösungsmittels ist $\frac{M_1}{d_1}$. Es ersetzt also ein Mol des gelösten Stoffes:

$$m' = \frac{M_2}{d_2} : \frac{M_1}{d_1} = \frac{d_1 \cdot M_2}{d_2 \cdot M_1} \text{ Mole}$$

des Lösungsmittels. Diese Zahl m' drückt also das Verhältnis der Molekularvolumina von gelöstem Stoff und Lösungsmittel aus.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die eben abgeleiteten Zahlen und sind in folgender Weise angelegt.

In den Tabellen 1 bis 13, 30 bis 34 und 46 bis 67 ist über jeder einzelnen Tabelle der Stoff angegeben, der als Lösungsmittel verwendet ist, in den Tabellen 14 bis 29, 35 bis 45 und 68 bis 71 dagegen ist der über der Tabelle angegebene Stoff der gelöste Stoff und die in der ersten Kolonne angegebenen Stoffe sind die Lösungsmittel.

Es bedeuten in den folgenden Tabellen:

d die Dichte der normalen Lösung,
P die im Liter dieser Lösung enthaltene Menge des Lösungsmittels,
p die von einem Mole des gelösten Stoffes verdrängte Menge des Lösungsmittels,
m die Zahl der Mole des ersetzten Lösungsmittels,
m' das Verhältnis der Molekularvolumina von gelöstem Stoff und Lösungsmittel,
M_1 das Molekulargewicht des Lösungsmittels,
M_2 das Molekulargewicht des gelösten Stoffes.

Die Zahlen sind im allgemeinen so angegeben, dass die letzte Stelle oder bei Dezimalbrüchen die vorletzte Dezimale sicher ist. Bei den

Zahlen m und m' beträgt der Fehler etwa $\pm 1\%$ bei den flüssigen gelösten Stoffen, bei den festen ist er etwas grösser. Sind aber m und m' grösser als 1, so ist bereits die zweite Dezimale nicht mehr ganz sicher. Trotzdem ist auch hier die dritte beibehalten. Einmal weil die Unsicherheit gerade etwa die Grösse der Einheit der zweiten Dezimale hat und zweitens, weil später die Differenz von m und m' in Betracht gezogen wird, bei welcher der wahrscheinliche Fehler geringer ist, wenn man auch die dritte Dezimale verwendet. Bei den zum Vergleich beigesetzten Molekulargewichten sind der Übersichtlichkeit wegen die Dezimalstellen auf Einer abgerundet worden.

In einem Teile der Tabellen sind auch die Ergebnisse anderer Untersuchungen verwendet, soweit sie sich für den vorliegenden Zweck eigneten. Es wurden auch hier die Dichten der normalen Lösungen interpoliert bzw. extrapoliert, da sie niemals selbst angegeben waren, und dann die obigen Umrechnungen vorgenommen. Es kommen in Betracht Arbeiten von Dan Tyrer, Brown, Linebarger, Dunstan, Schütt und Mühlenbein. Auf die einzelnen Arbeiten wird an den betreffenden Stellen hingewiesen werden.

Bei den nach Mühlenbein berechneten Tabellen ist jedoch nur m, die Zahl der verdrängten Mole des Lösungsmittels, angegeben, diese aber nicht nur für die $^1/_1$-normale, sondern auch für die 2-, $^1/_2$-, $^1/_4$- und $^1/_8$-normale Lösung.

Zunächst folgen die Dichten bei 25°, die Siedepunkte und die Schmelzpunkte der reinen Stoffe, die von mir untersucht worden sind.

Siedepunkte (K), Dichten bei 25° (d), Molekulargewicht (M) der flüssigen Stoffe.

Flüssiger Stoff	K	d	M
Benzol	80	0·8722	78
Nitrobenzol	210	1·199	123
Ameisensaures Methyl	32·5	0·9666	60
Essigsaures Methyl	56	0·9253	74
Essigsaures Äthyl	77	0·8907	88
Essigsaures Amyl (iso)	139	0·8634	130
Propionsaures Methyl	80	0·9079	88
Propionsaures Äthyl	99	0·8828	102
Buttersaures Methyl	102	0·8939	102
Buttersaures Äthyl	120	0·8728	116
Buttersaures Propyl	143	0·8669	130
Benzoesaures Methyl	199	1·083	136
Äthylenbromid	131	2·167	188
Chloressigsaures Äthyl	143	1·144	123
Trichloressigsaures Äthyl	164	1·374	191
Acetessigsaures Äthyl	181	1·024	130

Flüssiger Stoff	K	d	M
Oleïnsaures Äthyl	—	0·8671	310
Paraldehyd	124°	0·9875	132
Aceton	57	0·7868	58
Hexan	71	0·6833	86
Äthylalkohol	79	0·7885	46
Äthyläther	35	0·7082	74
Chloroform	61	1·4489	120

Siedepunkte (K), Schmelzpunkte (Sm), Molekulargewichte (M), Dichten bei 25° (d) der festen Stoffe.

Fester Stoff	Sm[1])	K[1])	d	M
Palmitinsäure	62°	über	1·007	256
Stearinsäure	69	270°	0·9636	284
Phenanthren	99	340	1·179	178
Anthracen	213	316	—	178
Naphtalin	80	218	1·149	128
m-Dinitrobenzol	91	297	—	168
p-Dibrombenzol	89	219	2·220[2])	236
Azobenzol	68	295	1·190	182

Tabelle 1.

Lösungsmittel: Benzol. $M_1 = 78$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Benzol	0·8722	794	78	1·000	1·000	78
Ameisensaures Methyl	0·878	816	56	0·718	0·694	60
Essigsaures Methyl	0·8759	802	70	0·897	0·894	74
Essigsaures Äthyl	0·8748	787	85	1·090	1·105	88
Essigsaures Amyl (iso)	0·8682	738	134	1·718	1·684	130
Propionsaures Methyl	0·8759	788	85	1·090	1·084	88
Propionsaures Äthyl	0·8729	771	102	1·308	1·292	102
Buttersaures Methyl	0·8748	773	99	1·267	1·276	102
Buttersaures Äthyl	0·8726	757	115	1·474	1·486	116
Buttersaures Propyl	0·8713	741	131	1·680	1·677	130
Benzoesaures Methyl	0·8990	763	109	1·397	1·404	136
Chloressigsaures Äthyl	0·9018	779	93	1·192	1·198	123
Acetessigsaures Äthyl	0·8909	761	111	1·423	1·419	130
Trichloressigsaures Äthyl	0·9418	750	122	1·562	1·558	192
Oleïnsaures Äthyl	0·870	560	312	4·000	3·996	310
Hexan	0·8410	761	111	1·423	1·407	86
Äthylenbromid	0·9851	797	76	0·971	0·969	177
Nitrobenzol	0·908	786	87	1·126	1·147	123

[1]) Nach Beilstein.
[2]) Dichte nach Beilstein.

Nach *Linebarger*[1]).

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Toluol	0·874	782	95	1·218	1·196	92
Äther	0·859	785	89	1·141	1·169	74
Chloroform	0·9248	805	71	0·914	0·904	119
Kohlenstofftetrachlorid	0·9457	792	85	1·090	1·086	154
Schwefelkohlenstoff	0·898	822	55	0·705	0·677	76

Tabelle 2.

Lösungsmittel: Benzol. Nach *Dunstan*[2]).

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Äthylacetessigester	0·892	733	141	1·807	1·811	158
Diäthylacetessigester	0·891	706	168	2·154	2·156	186

Tabelle 3.

Lösungsmittel: Ameisensaures Methyl. $M_1 = 60$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Benzol	0·9510	873	93	1·550	1·441	78
Ameisensaures Methyl	0·9666	907	60	1·000	1·000	60
Benzoesaures Methyl	0·9799	844	123	2·045	2·023	136
Chloressigsaures Äthyl	0·986	863	104	1·733	1·726	123
Acetessigsaures Äthyl	0·974	844	123	2·049	2·045	130
Trichloressigsaures Äthyl	1·023	831	136	2·267	2·245	192
Äther	0·930	856	111	1·849	1·684	74
Hexan	0·923	837	130	2·166	2·028	86
Wasser	0·977	959	8	0·133	0·291	18
Oleïnsaures Äthyl	0·918	608	359	5·982	5·759	310

Tabelle 4.

Lösungsmittel: Essigsaures Äthyl. $M_1 = 88$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Benzol	0·888	810	81	0·920	0·905	78
Ameisensaures Methyl	0·895	835	56	0·636	0·628	60
Essigsaures Methyl	0·893	819	72	0·818	0·809	74
Essigsaures Äthyl	0·891	703	88	1·000	1·000	88
Benzoesaures Methyl	0·913	777	114	1·295	1·271	136
Chloressigsaures Äthyl	0·919	796	95	1·079	1·084	123
Trichloressigsaures Äthyl	0·958	766	125	1·420	1·410	192
Hexan	0·863	777	114	1·294	1·274	86

[1]) Über die spezifischen Gewichte von Mischungen normaler Flüssigkeiten. Amer. Chem. Journ. **18**, 429—453 (1896).

[2]) Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen. Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 590—596 (1904).

Tabelle 5.

Lösungsmittel: Essigsaures Äthyl. Nach *Linebarger*[1]). $M_1 = 88$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Toluol	0·888	796	96	1·091	1·082	92
Nitrobenzol	0·928	805	87	0·989	1·042	123
Schwefelkohlenstoff	0·912	836	56	0·637	0·612	76
Äthyljodid	0·976	820	72	0·841	0·758	156

Tabelle 6.

Lösungsmittel: Benzoesaures Methyl. $M_1 = 136$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Benzol	1·066	988	95	0·699	0·712	78
Ameisensaures Methyl	1·076	1016	67	0·497	0·494	60
Benzoesaures Methyl	1·083	947	136	1·000	1·000	136
Chloressigsaures Äthyl	1·096	973	110	0·809	0·843	123
Trichloressigsaures Äthyl	1·121	929	154	1·132	1·140	192
Äthylenbromid	1·178	990	93	0·684	0·690	188
Nitrobenzol	1·096	973	110	0·809	0·817	123

Tabelle 7.

Lösungsmittel: Trichloressigsaures Äthyl. $M_1 = 192$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Benzol	1·328	1250	124	0·648	0·642	78
Ameisensaures Methyl	1·347	1287	57	0·454	0·445	60
Essigsaures Äthyl	1·326	1238	136	0·710	0·709	88
Trichloressigsaures Äthyl	1·374	1182	192	1·000	1·000	192
Äthylenbromid	1·442	1254	120	0·627	0·622	188
Hexan	1·288	1202	172	0·898	0·903	86
Nitrobenzol	1·356	1233	141	0·737	0·736	123
Benzoesaures Methyl	1·331	1195	179	0·935	0·901	136

Tabelle 8.

Lösungsmittel: Chloressigsaures Äthyl. $M_1 = 123$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Benzol	1·120	1042	102	0·833	0·835	78
Ameisensaures Methyl	1·134	1074	70	0·572	0·579	60
Essigsaures Methyl	1·127	1053	89	0·723	0·746	74
Essigsaures Äthyl	1·120	1032	112	0·914	0·923	88
Essigsaures Amyl (iso)	1·100	970	174	1·420	1·406	130
Buttersaures Methyl	1·114	1012	132	1·077	1·065	102
Buttersaures Propyl	1·103	1073	171	1·396	1·400	130
Chloressigsaures Äthyl	1·144	1021	123	1·000	1·000	123
Benzoesaures Methyl	1·137	1001	143	1·168	1·199	136
Acetessigsaures Äthyl	1·120	990	154	1·257	1·185	130
Aceton	1·105	1047	97	0·792	0·688	58
Hexan	1·087	1001	143	1·168	1·175	86

[1]) Siehe S. 649.

Tabelle 9.

Lösungsmittel: Äthylenbromid. $M_1 = 188$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Benzol	2·116	2038	138	0·735	0·683	78
Essigsaures Amyl (iso)	1·969	1839	328	1·747	1·737	130
Benzoesaures Methyl	2·021	1891	276	1·470	1·449	136
Chloressigsaures Äthyl	2·056	1933	235	1·248	1·236	123
Acetessigsaures Äthyl	2·018	1888	279	1·486	1·464	130
Trichloressigsaures Äthyl	2·053	1861	306	1·629	1·608	192
Oleïnsaures Äthyl	1·676	1366	801	4·265	4·125	310
Äthylenbromid	2·167	1979	188	1·000	1·000	188

Tabelle 10.

Lösungsmittel: Hexan. $M_1 = 86$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Benzol	0·700	622	61	0·709	0·711	78
Ameisensaures Methyl	0·700	640	43	0·499	0·493	60
Essigsaures Äthyl	0·703	615	68	0·791	0·785	88
Buttersaures Propyl	0·710	580	103	1·198	1·191	130
Chloressigsaures Äthyl	0·732	609	74	0·860	0·851	123
Acetessigsaures Äthyl	0·725	595	88	1·023	1·009	130
Hexan	0·683	597	86	1·000	1·000	86
Trichloressigsaures Äthyl	0·757	565	118	1·380	1·108	192

Tabelle 11.

Lösungsmittel: Äther. $M_1 = 74$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Benzol	0·725	647	62	0·838	0·856	78
Ameisensaures Methyl	0·724	664	44	0·595	0·594	60
Benzoesaures Methyl	0·748	612	96	1·297	1·201	136
Trichloressigsaures Äthyl	0·809	617	91	1·229	1·334	192
Äther	0·708	634	74	1·000	1·000	74
	Nach *Linebarger*[1]):					
Schwefelkohlenstoff	0·742	666	43	0·581	0·579	76

Tabelle 12.

Lösungsmittel: Toluol. $M_1 = 92$. Nach *Linebarger*[1]).

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Benzol	0·864	786	77	0·837	0·836	78
Essigsaures Äthyl	0·863	775	88	0·957	0·921	88
Benzoesaures Äthyl	0·887	737	126	1·370	1·343	150
Nitrobenzol	0·898	775	88	0·957	0·959	123
Schwefelkohlenstoff	0·886	810	53	0·576	0·566	76
Monochlorbenzol	0·888	775	88	0·957	0·956	113

[1]) Siehe S. 649.

Tabelle 13.

Lösungsmittel: Paraldehyd. $M_1 = 132$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Benzol	0·977	899	89	0·671	0·669	78
Essigsaures Methyl	0·983	909	79	0·596	0·598	74
Essigsaures Äthyl	0·979	891	97	0·735	0·739	88
Nitrobenzol	1·011	888	99	0·750	0·598	123
Paraldehyd	0·988	856	132	1·000	1·000	132

Tabelle 14.

Gelöst: Benzol. $M_2 = 78$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m	M_1
Benzol	0·872	794	78	1·000	1·000	78
Ameisensaures Methyl	0·951	873	93	1·550	1·441	60
Essigsaures Äthyl	0·888	810	81	0·920	0·905	88
Benzoesaures Methyl	1·066	988	95	0·699	0·712	136
Trichloressigsaures Äthyl	1·328	1250	124	0·648	0·642	192
Chloressigsaures Äthyl	1·120	1042	102	0·833	0·835	123
Äthylenbromid	2·116	2038	138	0·735	0·683	188
Hexan	0·700	622	61	0·709	0·711	86
Äther	0·725	647	62	0·838	0·856	74
Paraldehyd	0·977	899	89	0·671	0·669	132
		Nach *Linebarger*:				
Toluol	0·864	786	77	0·837	0·836	92

Tabelle 15.

Gelöst: Ameisensaures Methyl. $M_2 = 60$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·878	816	56	0·718	0·694	78
Ameisensaures Methyl	0·967	907	60	1·000	1·000	60
Hexan	0·700	640	43	0·499	0·493	86
Äther	0·724	664	44	0·595	0·594	74
Essigsaures Äthyl	0·895	835	56	0·636	0·628	88
Benzoesaures Methyl	1·076	1016	67	0·494	0·497	136
Trichloressigsaures Äthyl	1·347	1287	87	0·457	0·445	192

Tabelle 16.

Gelöst: Essigsaures Methyl. $M_2 = 74$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·876	802	70	0·897	0·894	78
Essigsaures Methyl	0·925	851	74	1·000	1·000	74
Essigsaures Äthyl	0·893	819	72	0·818	0·809	88
Chloressigsaures Äthyl	1·127	1053	89	0·723	0·746	123
Paraldehyd	0·983	909	79	0·596	0·598	132

Tabelle 17.

Gelöst: Essigsaures Äthyl. $M_2 = 88$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m	M_1
Benzol	0·875	787	85	1·090	1·105	78
Essigsaures Äthyl	0·801	713	88	1·000	1·000	88
Trichloressigsaures Äthyl	1·326	1238	136	0·710	0·709	192
Chloressigsaures Äthyl	1·120	1032	112	0·914	0·923	123
Hexan	0·703	615	68	0·791	0·785	86
Paraldehyd	0·979	891	97	0·735	0·739	132
Nach *Linebarger*[1]:						
Toluol	0·863	775	88	0·957	0·921	92

Tabelle 18.

Gelöst: Essigsaures Amyl (iso). $M_2 = 130$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·868	738	134	1·718	1·684	78
Chloressigsaures Äthyl	1·100	970	174	1·420	1·406	123
Äthylenbromid	1·969	1839	328	1·747	1·737	188
Essigsaures Amyl	0·863	733	130	1·000	1·000	130

Tabelle 19.

Gelöst: Buttersaures Methyl. $M_2 = 102$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·875	773	99	1·267	1·276	78
Chloressigsaures Äthyl	1·114	1012	132	1·077	1·065	123
Buttersaures Methyl	0·894	792	102	1·000	1·000	102

Tabelle 20.

Gelöst: Buttersaures Äthyl. $M_2 = 116$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·873	757	115	1·474	1·486	78
Buttersaures Äthyl	0·873	757	116	1·000	1·000	116

Tabelle 21.

Gelöst: Buttersaures Propyl. $M_2 = 130$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·871	741	131	1·680	1·677	78
Chloressigsaures Äthyl	1·103	973	171	1·396	1·400	123
Hexan	0·710	580	103	1·198	1·191	86
Buttersaures Propyl	0·867	737	130	1·000	1·000	130

[1]) Siehe S. 649.

Tabelle 22.

Gelöst: Benzoesaures Methyl. $M_2 = 136$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·899	763	109	1·397	1·404	78
Ameisensaures Methyl	0·980	844	123	2·045	2·023	60
Essigsaures Äthyl	0·913	777	114	1·295	1·271	88
Benzoesaures Methyl	1·083	947	136	1·000	1·000	136
Trichloressigsaures Äthyl	1·331	1195	179	0·935	0·901	192
Chloressigsaures Äthyl	1·137	1001	143	1·168	1·199	123
Äthylenbromid	2·021	1891	276	1·470	1·449	188
Äther	0·748	612	96	1·297	1·201	74

Tabelle 23.

Gelöst: Chloressigsaures Äthyl. $M_2 = 123$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m	M_1
Benzol	0·902	779	93	1·192	1·198	78
Ameisensaures Methyl	0·986	863	104	1·733	1·726	60
Essigsaures Äthyl	0·919	796	95	1·079	1·084	88
Benzoesaures Methyl	1·096	973	110	0·809	0·843	136
Chloressigsaures Äthyl	1·144	1021	123	1·000	1·000	123
Äthylenbromid	2·056	1933	235	1·248	1·236	188

Tabelle 24.

Gelöst: Acetessigsaures Äthyl. $M_2 = 130$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·891	761	111	1·423	1·419	78
Ameisensaures Methyl	0·974	844	123	2·049	2·045	60
Chloressigsaures Äthyl	1·120	990	154	1·257	1·185	123
Acetessigsaures Äthyl	1·024	894	130	1·000	1·000	130
Äthylenbromid	2·018	1888	279	1·486	1·464	188
Hexan	0·725	595	88	1·023	1·009	86

Tabelle 25.

Gelöst: Trichloressigsaures Äthyl. $M_2 = 192$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·9418	750	122	1·562	1·558	78
Ameisensaures Methyl	1·023	831	136	2·267	2·245	60
Essigsaures Äthyl	0·958	766	125	1·420	1·410	88
Benzoesaures Methyl	1·121	929	154	1·132	1·110	136
Trichloressigsaures Äthyl	1·374	1182	192	1·000	1·000	192
Athylenbromid	2·053	1861	306	1·629	1·608	188
Hexan	0·757	565	118	1·380	1·108	86
Äther	0·809	617	91	1·229	1·334	74

Tabelle 26.

Gelöst: Äthylenbromid. $M_2 = 188$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·985	797	76	0·971	0·969	78
Benzoesaures Methyl	1·178	990	93	0·684	0·690	136
Trichloressigsaures Äthyl	1·442	1254	120	0·627	0·622	192
Äthylenbromid	2·167	1979	188	1·000	1·000	188

Tabelle 27.

Gelöst: Aceton. $M_2 = 58$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Chloressigsaures Äthyl	1·105	1047	97	0·792	0·688	123
Aceton	0·789	729	58	1·000	1·000	58

Tabelle 28.

Gelöst: Hexan. $M_2 = 86$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·841	761	111	1·423	1·407	78
Ameisensaures Methyl	0·923	837	130	2·166	2·028	60
Essigsaures Äthyl	0·863	777	114	1·294	1·274	88
Trichloressigsaures Äthyl	1·288	1202	172	0·898	0·903	192
Chloressigsaures Äthyl	1·087	1001	143	1·168	1·175	123
Hexan	0·683	597	86	1·000	1·000	86

Tabelle 29.

Gelöst: Nitrobenzol. $M_2 = 123$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·909	786	91	1·126	1·147	78
Benzoesaures Methyl	1·096	973	110	0·809	0·817	136
Trichloressigsaures Äthyl	1·356	1233	141	0·737	0·736	192
Paraldehyd	1·011	888	99	0·750	0·598	132
Nitrobenzol	1·199	1076	123	1·000	1·000	123
Nach *Linebarger*:						
Essigsaures Äthyl	0·928	805	87	0·989	1·042	88
Toluol	0·898	775	88	0·957	0·959	92

Tabelle 30.

Lösungsmittel: Benzol. $M_1 = 78$. Nach *Mühlenbein*[1]).

Gelöster Stoff	Ersetzte Mole m			
Gelöste Mole:	1	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$
Anilin	1·011	0·508	0·251	0·125
Benzol	1·000	0·500	0·250	0·125
Phenol	0·964	0·476	0·236	0·115
Cyanbenzol	1·121	0·553	0·269	0·146

[1]) Siehe S. 641.

Gelöster Stoff	Ersetzte Mole m			
Gelöster Stoff	1	1/2	1/4	1/8
Chlorbenzol	1·139	0·567	0·278	0·142
Nitrobenzol	1·140	0·565	0·283	0·140
p-Dichlorbenzol	1·294	0·661	0·332	0·182
o-Chlornitrobenzol	1·266	0·632	0·307	0·152
m- „	1·265	0·634	0·323	0·155
p- „	1·276	0·632	0·318	0·155
o-Nitroanilin	—	0·447	0·278	0·143
m- „	—	—	—	0·154
p- „	—	—	—	0·044
o-Chlorphenol	1·252	0·620	0·307	0·149
p- „	1·114	0·556	0·380	0·140
o-Dinitrobenzol	—	—	0·341	0·161
o-Nitrophenol	1·174	0·581	0·286	0·131
m- „	—	—	—	0·160
o-Dioxybenzol	—	—	—	0·117

Tabelle 31.

Lösungsmittel: Methylalkohol. $M_1 = 32$. Nach *Mühlenbein*.

Gelöster Stoff	Ersetzte Mole m			
Gelöste Mole:	1	1/2	1/4	1/8
Methylalkohol	1·000	0·500	0·250	0·125
Benzol	2·188	1·104	0·550	0·275
Anilin	2·110	1·050	0·513	0·253
Phenol	2·082	1·022	0·509	0·253
Cyanbenzol	2·469	1·219	0·603	0·294
Chlorbenzol	2·485	1·241	0·616	0·309
Nitrobenzol	2·451	1·226	0·613	0·303
p-Dichlorbenzol	—	1·359	0·684	0·341
o-Chlornitrobenzol	3·335	1·369	1·684	0·334
m- „	2·745	1·362	0·669	0·341
p- „	—	1·406	0·681	0·353
o-Nitroanilin	2·507	1·222	0·609	0·316
m- „	—	1·228	0·613	0·313
p- „	—	—	0·603	0·294
o-Chlorphenol	2·681	1·341	0·672	0·325
p- „	2·375	1·179	0·591	0·303
o-Dinitrobenzol	—	—	—	0·366
m- „	—	—	—	0·331
o-Nitrophenol	2·478	1·231	0·600	0·281
m- „	—	1·215	0·609	0·300
p- „	2·384	1·171	0·581	0·284
m-Amidophenol	1·956	0·956	0·459	0·234
p- „	—	—	0·481	0·241
o-Dioxybenzol	1·935	0·944	0·456	0·225
m- „	2·009	0·959	0·484	0·241
p- „	1·966	0·975	0·484	0·228

Tabelle 32.

Lösungsmittel: Äthylalkohol. $M_1 = 46$. Nach *Mühlenbein*.

Gelöster Stoff	Ersetzte Mole m				
Gelöste Mole:	2	1	1/2	1/4	1/8
Äthylalkohol	2·000	1·000	0·500	0·250	0·125
Benzol	—	1·517	0·751	0·367	0·182
Anilin	—	1·599	0·772	0·397	0·197
Cyanbenzol	—	1·712	0·844	0·390	0·180
Chlorbenzol	—	1·712	0·848	0·383	0·201
Nitrobenzol	—	1·701	0·840	0·414	0·195
Brombenzol	3·561	1·766	0·879	0·427	—
Toluol	3·644	1·811	0·898	0·440	—
Acetonitril	1·787	0·887	—	—	—
Nitromethan	1·833	0·904	—	—	—
o-Nitrophenol	—	1·731	0·866	0·438	0·232
m- „	—	—	0·831	0·410	0·202
p- „	—	1·688	0·844	0·436	0·236
p-Nitrotoluol	—	1·983	0·963	0·471	—
Chinolin	—	1·906	0·935	0·445	0·219
o-Nitrotoluol	4·002	1·972	0·974	0·473	0·224
m- „	3·997	1·972	0·967	0·471	0·221
Jodbenzol	—	1·859	0·913	0·449	0·215
Allylsenföl	—	1·648	—	—	—
Aceton	—	1·256	—	—	—

Tabelle 33.

Lösungsmittel: Isobutylalkohol. $M_1 = 74$. Nach *Mühlenbein*.

Gelöster Stoff	Ersetzte Mole m			
Gelöste Mole:	1	1/2	1/4	1/8
Isobutylalkohol	1·000	0·500	0·250	0·125
Nitrobenzol	1·094	—	—	—
Cyanbenzol	1·100	0·549	—	—
Allylsenföl	1·057	—	—	—

Tabelle 34.

Lösungsmittel: Chloroform. $M_1 = 119$. Nach *Mühlenbein*.

Gelöster Stoff	Ersetzte Mole m			
Gelöste Mole:	1	1/2	1/4	1/8
Chloroform	1·000	0·500	0·250	0·125
o-Nitrophenol	1·295	0·664	0·343	0·175
m- „	—	—	—	0·145
p- „	—	—	—	0·183

Lösungen von festen Stoffen in flüssigen [1]).

Tabelle 35.

Gelöst: Naphtalin. $M_2 = 128$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·893	765	107	1·372	1·246	78
Ameisensaures Methyl	0·968 [2])	840	127	2·116	1·795	60
Essigsaures Methyl	0·941	813	112	1·514	1·393	74
Essigsaures Äthyl	0·910	782	109	1·239	1·127	88
Essigsaures Amyl (iso)	0·896	768	95	0·765	0·740	130
Propionsaures Methyl	0·925	797	111	1·261	1·149	88
Propionsaures Äthyl	0·902	774	109	1·069	0·964	102
Buttersaures Methyl	0·913	785	114	1·115	0·976	102
Buttersaures Äthyl	0·893 [2])	765	108	0·931	0·838	116
Buttersaures Propyl	0·886	758	109	0·839	0·743	130
Benzoesaures Methyl	1·077	949	134	0·985	0·887	136
Chloressigsaures Äthyl	1·129	1001	143	1·168	1·129	123
Acetessigsaures Äthyl	1·018	890	134	1·030	0·878	130
Äthylenbromid	2·016	1888	279	1·486	1·285	188
Hexan	0·731	603	80	0·930	0·885	86
Nitrobenzol	1·175	1047	152	1·236	1·086	123
Äther	0·756	626	82	1·109	1·066	74
Paraldehyd	0·995	867	120	0·906	0·996	132

Tabelle 36.

Gelöst: Phenanthren. $M_2 = 178$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Ameisensaures Methyl	1·004	826	141	2·350	2·432	60
Essigsaures Methyl	0·971 [2])	793	132	1·784	1·888	74
Essigsaures Amyl (iso)	0·903	725	138	1·062	1·002	130
Buttersaures Methyl	0·932	754	140	1·373	1·323	102
Buttersaures Propyl	0·912	729	138	1·062	1·007	130
Benzoesaures Methyl	1·088 [2])	910	173	1·272	1·202	136
Chloressigsaures Äthyl	1·140	962	182	1·486	1·409	123
Acetessigsaures Äthyl	1·032	854	170	1·308	1·190	130
Äthylenbromid	1·987 [2])	1809	358	1·906	1·742	188
Äthyläther	0·811	633	75	1·014	1·445	74
Trichloressigsaures Äthyl	1·330 [2])	1152	222	1·160	1·083	192
Nitrobenzol	1·187	1009	190	1·543	1·472	123
Äthylalkohol	0·840	662	127	2·761	2·587	46
	Nach *Dan Tyrer* [3]):					
Benzol	0·913	735	139	1·777	1·690	78

[1]) Wo in den folgenden Tabellen für Lösungen von festen Stoffen in flüssigen nichts anderes bemerkt ist, sind die Dichten d der normalen Lösungen extrapoliert.

[2]) Interpoliert.

[3]) Das Volumen des gelösten Stoffes in der Lösung. Journ. Chem. Soc. **97** II, 2620—2634 (1910). — Die im folgenden nach Dan Tyrer berechneten Werte beziehen sich alle auf diese Arbeit.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Toluol	0·903	725	135	1·466	1·412	92
Essigsaures Äthyl	0·933	755	140	1·593	1·535	88
Kohlenstofftetrachlorid	1·523	1345	239	1·552	1·553	154

Tabelle 37.

Gelöst: Palmitinsäure[1]). $M_2 = 256$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·862	606	266	3·410	2·843	78
Essigsaures Äthyl	0·882	626	265	3·011	2·573	88
Buttersaures Propyl	0·881	625	242	1·862	1·696	130
Acetessigsaures Äthyl	0·948	692	332	2·554	2·003	130
Äther	0·770	514	194	2·622	2·433	74
Hexan	0·814	558	125	1·453	2·020	86
Aceton	0·789	533	254	4·379	3·452	58
Äthylalkohol	0·817	561	227	4·939	4·358	46
Paraldehyd	0·948	692	296	2·241	1·902	132

Tabelle 38.

Gelöst: Stearinsäure[1]). $M_2 = 284$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·879	595	277	3·551	3·296	78
Essigsaures Äthyl	0·890	606	285	3·238	2·983	88
Essigsaures Amyl (iso)	0·864	580	283	2·177	1·957	130
Buttersaures Propyl	0·871	587	280	2·154	1·965	130
Chloressigsaures Äthyl	0·955	670	474	3·854	2·753	123
Aceton	0·796	512	275	4·742	4·001	58
Hexan	0·787	503	180	2·093	2·342	86

Tabelle 39.

Gelöst: p-Dibrombenzol. $M_2 = 236$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·999	763	109	1·397	1·189	78
Ameisensaures Methyl	1·082	846	118	1·966	1·712	60
Essigsaures Methyl	1·047[2])	811	114	1·540	1·329	74
Essigsaures Amyl (iso)	1·007	771	92	0·708	0·706	130
Propionsaures Methyl	1·028	792	116	1·318	1·096	88
Propionsaures Äthyl	1·009	773	110	1·078	0·920	102
Buttersaures Methyl	1·019	783	111	1·088	0·932	102
Buttersaures Äthyl	1·000[2])	764	109	0·940	0·800	116
Buttersaures Propyl	0·992	756	111	0·854	0·709	130
Benzoesaures Methyl	1·185	949	134	0·985	0·847	136
Chloressigsaures Äthyl	1·236	1000	144	1·176	0·992	123
Äthylenbromid	2·135[2])	1899	268	1·427	1·227	188
Äthylalkohol	0·938[2])	702	89	1·935	1·820	46
Paraldehyd	1·108[2])	872	116	0·876	0·795	132

[1]) d ist aus verdünnten Lösungen extrapoliert, etwa aus $^1/_8$—$^1/_4$-norm. Lösungen.

[2]) Interpoliert.

Nach *Dan Tyrer*:

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	1·001	765	108	1·385	1·191	78
Essigsaures Äthyl	1·020	784	111	1·261	1·082	88
Äther	0·866[1])	630	79	1·062	1·016	74
Chloroform	1·537	1301	177	1·481	1·317	120
Schwefelkohlenstoff	1·356	1120	136	1·789	1·762	76
Kohlenstofftetrachlorid	1·631	1395	189	1·227	1·096	154
Äthylbromid	1·557	1321	101	0·927	0·813	109
Toluol	0·994	758	103	1·111	0·997	92

Tabelle 40.

Gelöst: Azobenzol. $M_2 = 182$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Benzol	0·910	728	144	1·850	1·710	78
Essigsaures Methyl	0·925	771	154	2·081	1·913	74
Essigsaures Äthyl	0·926	744	147	1·670	1·548	88
Essigsaures Amyl (iso)	0·887	705	158	1·215	1·016	130
Propionsaures Methyl	0·940	758	150	1·704	1·578	88
Propionsaures Äthyl	0·921	739	144	1·412	1·324	102
Buttersaures Methyl	0·927	745	159	1·559	1·341	102
Buttersaures Äthyl	0·909[1])	727	146	1·259	1·151	116
Buttersaures Propyl	0·876[1])	694	173	1·330	1·021	130
Acetessigsaures Äthyl	1·024	842	182	1·401	1·205	130
Chloressigsaures Äthyl	1·089	907	237	1·935	1·429	123
Benzoesaures Methyl	1·082	900	182	1·339	1·218	136
Äthylenbromid	1·975	1793	374	1·992	1·765	188
Nitrobenzol	1·176	994	205	1·666	1·491	123
Paraldehyd	1·011	829	158	1·199	1·435	132
Nach *Dan Tyrer*:						
Toluol	0·900	718	142	1·545	1·435	92
Essigsaures Äthyl	0·927	745	150	1·704	1·559	88
Nitrobenzol	1·174	992	206	1·675	1·495	123
Hexan	0·740	558	128	1·453	1·215	86
Äthyläther	0·783	601	107	1·446	1·467	74
Chloroform	1·412	1230	248	2·075	1·895	119
Schwefelkohlenstoff	1·224	1042	214	2·816	2·536	76

Tabelle 41.

Gelöst: Acenaphten. $M_2 = 154$. Nach *Dan Tyrer*.

Lösungsmittel	d	P	p	m	M_1
Benzol	0·904	750	123	1·577	78
Essigsaures Äthyl	0·924	770	125	1·420	88
Hexan	0·738	584	99	1·151	86
Äthyläther	0·771	617	91	1·229	74
Nitrobenzol	1·172	1018	180	1·463	123
Toluol	0·893[1])	739	121	1·314	92
Chloroform	1·429[1])	1275	204	1·707	119

[1]) Interpoliert.

Tabelle 42.

Gelöst: Benzil. $M_2 = 210$. Nach *Dan Tyrer*.

Lösungsmittel	d	P	p	m	M_1
Benzol	0·927	717	156	2·000	78
Essigsaures Äthyl	0·951	741	154	1·750	88
Äthyläther	0·802	592	116	1·566	74
Nitrobenzol	1·196	986	212	1·724	123
Toluol	0·920	710	150	1·629	92
Chloroform	1·435[1])	1225	253	2·116	119

Tabelle 43.

Gelöst: Diphenyl. $M_2 = 154$. Nach *Dan Tyrer*.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'[2])	M_1
Benzol	0·895	741	132	1·692	1·480	78
Toluol	0·889	735	125	1·357	1·236	92
Nitrobenzol	1·177[3])	1023	175	1·422	1·287	123
Essigsaures Amyl	0·890	736	127	0·977	0·874	130
Hexan	0·732[4])	578	105	1·221	1·050	86
Äther	0·764	590	118	1·595	1·344	74
Essigsaures Äthyl	0·918[5])	764	131	1·489	1·344	88
Chloroform	1·440	1286	192	1·606	1·635	119
Schwefelkohlenstoff	1·221	1067	189	2·487	2·184	76

Tabelle 44.

Gelöst: *m*-Dinitrobenzol. $M_2 = 168$. Nach *Dan Tyrer*.

Lösungsmittel	d	P	p	m	M_1
Benzol	0·942	774	100	1·277	78
Toluol	0·932	764	96	1·043	92
Essigsaures Äthyl	0·961	793	102	1·156	88
Chloroform	1·482	1314	164	1·372	119

Tabelle 45.

Gelöst: Triphenylmethan. $M_2 = 244$. Nach *Dan Tyrer*.

Lösungsmittel	d	P	p	m	M_1
Benzol	0·919	666	207	2·655	78
Toluol	0·912	668	192	2·084	92
Essigsaures Äthyl	0·939	695	200	2·273	88
Hexan	0·789	545	138	1·604	86
Äthyläther	0·806	562	129	1·744	74
Chloroform	1·393	1149	329	2·753	119

[1]) Interpoliert.

[2]) m' ist nach der von Beilstein angegebenen Dichte für das feste Diphenyl $d = 1·165$ und den Dichten der betreffenden Lösungsmittel nach Dan Tyrer berechnet.

[3]) Extrapoliert aus einer 0·328-molekularen Lösung.

[4]) Extrapoliert aus einer 0·288-molekularen Lösung.

[5]) Interpoliert.

Tabelle 46.

Lösungsmittel: Benzol. $M_1 = 78$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	0·893	765	107	1·372	1·246	128
Palmitinsäure	0·862	606	266	3·410	2·843	256
Stearinsäure	0·879	595	277	3·551	3·296	284
p-Dibrombenzol	0·999	763	109	1·397	1·189	236
Azobenzol	0·910	728	144	1·850	1·710	182
Nach *Dan Tyrer*:						
Phenanthren	0·913	735	139	1·777	1·690	178
Acenaphten	0·904	750	123	1·577	—	154
Benzil	0·927	717	156	2·000	—	210
Diphenyl	0·895	741	132	1·692	1·480	154
m-Dinitrobenzol	0·942	774	100	1·277	—	168
Triphenylmethan	0·919	666	207	2·655	—	244

Tabelle 47.

Lösungsmittel: Ameisensaures Methyl. $M_1 = 60$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	0·968[1])	840	127	2·116	1·795	128
Phenanthren	1·004	826	141	2·350	2·432	178
p-Dibrombenzol	1·082	846	118	1·966	1·712	236

Tabelle 48.

Lösungsmittel: Essigsaures Methyl. $M_1 = 74$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	0·941	813	112	1·514	1·393	128
Phenanthren	0·971[1])	793	132	1·784	1·888	178
p-Dibrombenzol	1·047[1])	811	114	1·540	1·329	236
Azobenzol	0·953	771	154	2·081	1·913	182

Tabelle 49.

Lösungsmittel: Essigsaures Äthyl. $M_1 = 188$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	0·910	782	109	1·239	1·127	128
Palmitinsäure	0·882	626	265	3·011	2·573	256
Stearinsäure	0·890	606	285	3·238	2·983	284
Azobenzol	0·926	744	147	1·670	1·548	182
Nach *Dan Tyrer*:						
Acenaphten	0·924	770	125	1·420	—	154
Benzil	0·951	741	154	1·750	—	210
Diphenyl	0·918[1])	764	131	1·489	1·344	154
m-Dinitrobenzol	0·961	793	102	1·156	—	168
Triphenylmethan	0·939	695	200	2·273	—	244
p-Dibrombenzol	1·020	784	111	1·261	1·082	236

[1]) Interpoliert.

Tabelle 50.

Lösungsmittel: Essigsaures Amyl. $M_1 = 130$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	0·896	768	95	0·765	0·740	128
Phenanthren	0·903	725	138	1·062	1·002	178
Stearinsäure	0·864	580	283	2·177	1·957	284
p-Dibrombenzol	1·007	771	92	0·708	0·706	236
Azobenzol	0·887	705	158	1·215	1·016	182
	Nach *Dan Tyrer*:					
Diphenyl	0·890	736	107	0·823	—	154

Tabelle 51.

Lösungsmittel: Propionsaures Methyl. $M_1 = 88$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	0·925	797	111	1·216	1·149	128
p-Dibrombenzol	1·028	792	116	1·318	1·096	236
Azobenzol	0·940	758	150	1·704	1·578	182

Tabelle 52.

Lösungsmittel: Propionsaures Äthyl. $M_1 = 102$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	0·902	774	109	1·069	0·964	128
p-Dibrombenzol	1·009	773	110	1·078	0·920	236
Azobenzol	0·921	739	144	1·412	1·324	182

Tabelle 53.

Lösungsmittel: Buttersaures Methyl. $M_1 = 102$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	0·913	785	114	1·115	0·976	128
Phenanthren	0·932	754	140	1·373	1·323	178
p-Dibrombenzol	1·019	783	111	1·088	0·932	236
Azobenzol	0·927	745	159	1·559	1·341	182

Tabelle 54.

Lösungsmittel: Buttersaures Äthyl. $M_1 = 116$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	0·893[1])	765	108	0·931	0·838	128
p-Dibrombenzol	1·000[1])	764	109	0·940	0·800	236
Azobenzol	0·909[1])	727	146	1·259	1·151	182

Tabelle 55.

Lösungsmittel: Buttersaures Propyl. $M_1 = 130$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	0·886	758	109	0·839	0·743	128
Phenanthren	0·912	729	138	1·062	1·002	178
Palmitinsäure	0·881	625	242	1·862	1·696	256
Stearinsäure	0·871	587	280	2·154	1·965	284
p-Dibrombenzol	0·992	756	111	0·854	0·709	236
Azobenzol	0·876[1])	694	173	1·330	1·021	182

[1]) Interpoliert.

Tabelle 56.

Lösungsmittel: Benzoesaures Methyl. $M_1 = 136$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	1·077	949	134	0·985	0·887	128
Phenanthren	1·088[1])	910	173	1·272	1·202	178
p-Dibrombenzol	1·185	949	134	0·985	0·847	236
Azobenzol	1·082	900	182	1·339	1·218	182

Tabelle 57.

Lösungsmittel: Acetessigsaures Äthyl. $M_1 = 130$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	1·018	890	134	1·030	0·878	128
Phenanthren	1·032	854	170	1·308	1·190	178
Palmitinsäure	0·948	692	332	2·554	2·003	256
Azobenzol	1·024	842	182	1·401	1·205	182

Tabelle 58.

Lösungsmittel: Chloressigsaures Äthyl. $M_1 = 123$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	1·129	1001	143	1·168	1·129	128
Phenanthren	1·140	962	182	1·486	1·409	178
Stearinsäure	0·955	670	474	3·854	2·753	284
p-Dibrombenzol	1·236	1000	144	1·176	0·992	236
Azobenzol	1·089	907	237	1·935	1·429	182

Tabelle 59.

Lösungsmittel: Äthylenbromid. $M_1 = 188$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	2·016	1888	279	1·486	1·285	128
Phenanthren	1·987[1])	1809	358	1·906	1·742	178
p-Dibrombenzol	2·135[1])	1899	268	1·427	1·227	236
Azobenzol	1·975	1793	374	1·992	1·765	182

Tabelle 60.

Lösungsmittel: Hexan. $M_1 = 86$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	0·731	603	80	0·930	0·885	128
Palmitinsäure	0·814	558	125	1·453	2·030	256
Stearinsäure	0·787	503	180	2·093	2·342	284
	Nach *Dan Tyrer*:					
Azobenzol	0·740	558	128	1·453	1·215	182
Acenaphten	0·738	584	99	1·151	—	154
Diphenyl	0·732	578	105	1·221	1·050	154
Triphenylmethan	0·789	545	138	1·604	—	244

[1]) Interpoliert.

Tabelle 61.

Lösungsmittel: Nitrobenzol. $M_1 = 123$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	1·175	1047	152	1·236	1·086	128
Phenanthren	1·187	1009	190	1·543	1·472	178
Azobenzol	1·176	994	205	1·666	1·491	182
Nach *Dan Tyrer*:						
Acenaphten	1·172	1018	180	1·463	—	154
Benzil	1·196	986	212	1·724	—	210
Diphenyl	1·177	1023	175	1·422	1·287	154

Tabelle 62.

Lösungsmittel: Äther. $M_1 = 74$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	0·756	626	82	1·109	1·066	128
Phenanthren	0·811	633	75	1·014	1·445	178
Palmitinsäure	0·770	514	194	2·622	2·433	256
Nach *Dan Tyrer*:						
p-Dibrombenzol	0·866[1])	630	79	1·062	1·016	236
Azobenzol	0·783	601	107	1·446	1·467	182
Acenaphten	0·771	617	91	1·229	—	154
Benzil	0·802	592	116	1·566	—	210
Diphenyl	0·764	590	118	1·595	1·344	154
Triphenylmethan	0·806	562	129	1·744	—	244

Tabelle 63.

Lösungsmittel: Äthylalkohol. $M_1 = 46$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Phenanthren	0·840	662	127	2·761	2·587	178
Palmitinsäure	0·817	561	227	4·939	4·358	256
p-Dibrombenzol	0·938[1])	702	89	1·935	1·820	236

Tabelle 64.

Lösungsmittel: Paraldehyd. $M_1 = 132$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Naphtalin	0·995	867	120	0·906	0·996	128
Palmitinsäure	0·948	692	296	2·241	1·902	256
p-Dibrombenzol	1·108[1])	872	116	0·876	0·795	236
Azobenzol	1·011	829	158	1·199	1·435	192

Tabelle 65.

Lösungsmittel: Aceton. $M_1 = 58$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Palmitinsäure	0·789	533	254	4·379	3·452	256
Stearinsäure	0·796	512	275	4·742	4·001	284

[1]) Interpoliert.

Tabelle 66.

Lösungsmittel: Toluol. $M_1 = 92$. Nach *Dan Tyrer*.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
Phenanthren	0·903	725	135	1·466	1·412	178
p-Dibrombenzol	0·994	758	103	1·111	0·997	236
Azobenzol	0·900	718	142	1·545	1·435	182
Acenaphten	0·893[1])	739	121	1·314	—	154
Benzil	0·920	710	150	1·629	—	210
Diphenyl	0·889[1])	735	125	1·357	1·236	154
m-Dinitrobenzol	0·932	764	96	1·043	—	168
Triphenylmethan	0·912	668	192	2·084	—	244

Tabelle 67.

Lösungsmittel: Chloroform. $M_1 = 119$. Nach *Dan Tyrer*.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_2
p-Dibrombenzol	1·537	1301	177	1·481	1·317	236
Azobenzol	1·412	1230	248	2·075	1·895	182
Acenaphten	1·425	1275	204	1·707	—	154
Benzil	1·435[1])	1225	253	2·116	—	210
Diphenyl	1·440	1286	192	1·606	1·635	154
m-Dinitrobenzol	1·482	1314	164	1·372	—	168
Triphenylmethan	1·393	1149	329	2·753	—	244

Lösungen von festen Stoffen in festen.

Tabelle 68.

Gelöst: Naphtalin. $M_2 = 128$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Naphtalin	1·149	1021	128	1·000	1·000	128
Palmitinsäure	1·009	881	126	0·492	0·438	256
Phenanthren	1·170	1042	137	0·770	0·738	178

Tabelle 69.

Gelöst: Phenanthren. $M_2 = 178$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Phenanthren	1·179	1001	178	1·000	1·000	178
Palmitinsäure	1·011	833	174	0·680	0·594	256

Tabelle 70.

Gelöst: Palmitinsäure. $M_2 = 256$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Palmitinsäure	1·007	751	256	1·000	1·000	256
Phenanthren	1·103	847	332	1·863	1·685	178
Naphtalin	1·081	825	325	2·531	2·282	128
Azobenzol	1·104	848	342	1·879	1·663	182

[1]) Interpoliert.

Tabelle 71.

Gelöst: Azobenzol. $M_2 = 182$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1
Azobenzol	1·190	1008	182	1·000	1·000	182
Palmitinsäure	1·017	825	172	0·672	0·602	256

Die vorangehenden Tabellen werden die Grundlage bilden für die Erörterung der in der Einleitung angedeuteten Fragen. Jedoch ehe wir zu dieser Erörterung selbst übergehen, sollen noch einige Beobachtungen mitgeteilt werden, die nebenbei bei der Beschaffung des zur Berechnung der Tabellen nötigen Materials gemacht wurden.

Einige Bemerkungen zum experimentellen Teile.

Es wurde schon gesagt, dass die normalen Lösungen der festen Stoffe in Flüssigkeiten in der Mehrzahl der Fälle nur durch Extrapolation erhalten werden konnten. Um nicht aus allzuschwachen Lösungen extrapolieren zu müssen, war natürlich das Bestreben, möglichst konzentrierte Lösungen zu erhalten. Dies gab vielfach Gelegenheit, den Lösungserscheinungen der verschiedenen Stoffe in verschiedenen Flüssigkeiten Aufmerksamkeit zu widmen. Insbesondere wurden sehr oft übersättigte Lösungen hergestellt. Die interessanten Beobachtungen, die hierbei gemacht wurden, konnten freilich nicht vollständig und nicht sehr genau sein, da sie nur nebenbei gemacht wurden. Trotzdem sollen einige davon hier mitgeteilt werden. Es dürfte wertvoll sein, sie weiter zu verfolgen. Denn bisher sind die Übersättigungserscheinungen meist nur an unorganischen Stoffen untersucht worden[1]), und doch scheinen gerade die organischen in mancher Hinsicht dafür besonders geeignet.

Auf die Löslichkeit im allgemeinen wird später besonders eingegangen werden, da sie selbst Gegenstand experimenteller Untersuchung war.

Übersättigte Lösungen konnten auffallend leicht von Azobenzol in den verschiedensten Lösungsmitteln erhalten werden. Eine Lösung von 0·416 g Azobenzol auf 0·417 g essigsaures Methyl konnte leicht erhalten werden, selbst nach Abkühlung unter Zimmertemperatur. Erst nach längerem kräftigem Schütteln kristallisierte Azobenzol plötzlich in grosser Menge aus. Eine gesättigte Lösung von Azobenzol in essigsaurem Methyl enthält dagegen auf 10 Teile Lösungsmittel etwa nur 4 Teile Azobenzol.

[1]) Siehe V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig 1907.

Ebenso konnten bei 25° leicht übersättigte Lösungen der in vielen Lösungsmitteln wenig löslichen Stearinsäure in Äther erhalten werden. Die übersättigte Lösung enthielt etwa das Doppelte der bei gleicher Temperatur gesättigten Lösung. Wie es scheint, können überhaupt von schwer löslichen Stoffen relativ stärker übersättigte Lösungen erhalten werden, wenn unter relativer Übersättigung verstanden wird das Verhältnis der in der übersättigten Lösung enthaltenen Menge des gelösten Stoffes zu der in der bei gleicher Temperatur gesättigten Lösung enthaltenen Menge. Eine Ausnahme macht allerdings das Azobenzol, das aber auch sonst eine Sonderstellung einnimmt.

Im chloressigsauren Äthyl und azetessigsauren Äthyl konnten nur schwer und nur wenig übersättigte Lösungen erhalten werden.

Ein eigenartiger Fall von Löslichkeitsbeeinflussung wurde bei Palmitinsäure in Äther beobachtet. 0·380 g Palmitinsäure lösten sich erst beim Erwärmen über den Siedepunkt des Äthers in 1·259 g auf. Um über den Siedepunkt erhitzen zu können, musste natürlich unter erhöhtem Druck erhitzt werden, was einfach durch festes Verschliessen des Gefässes erreicht wurde. Die so erhaltene Lösung blieb aber auch nach dem Erkalten bestehen, und so konnte sogar noch eine kleine Menge zugesetzt werden, welche nicht nur kein Auskristallisieren verursachte, sondern sich sogar selbst noch auflöste. Eine weitere zugesetzte Menge löste sich zwar nicht mehr vollständig, verursachte aber kein Auskristallisieren. Dagegen löste sich bei nochmaligem Erwärmen auch diese Menge vollständig. Bei abermaligem langsamen Abkühlen konnte diese Lösung noch einige Zeit erhalten werden, kristallisierte dann aber von selbst aus. Bei schnellem Abkühlen schied sich sofort Palmitinsäure aus. Vielleicht dürften hier allerdings chemische Veränderungen in Frage kommen.

Ein anderer Fall der Löslichkeitsbeeinflussung wurde beim Lösen von Palmitinsäure in essigsaurem Amyl beobachtet. Anfangs löste diese sich schwer. Nachdem aber bereits etwas gelöst war, löste sie sich immer besser und besser, bis natürlich in der Nähe der Sättigung die Aufnahmefähigkeit wieder abnimmt und schliesslich gleich Null wird.

Nunmehr soll in den beiden folgenden Teilen zur Besprechung der in den Tabellen enthaltenen Ergebnisse übergegangen werden, und die in der Einleitung gestellten Fragen untersucht werden.

Lösungen von flüssigen Stoffen in flüssigen.

Die Tabellen geben die Möglichkeit, das Verhalten verschiedener Stoffe unter gleichen Bedingungen zu untersuchen und ebenso das Ver-

halten jedes einzelnen Stoffes unter verschiedenen Bedingungen. Einmal ist eine Anzahl Stoffe als gelöste Stoffe in je einem Lösungsmittel untersucht, das andere Mal ein Stoff als gelöster in verschiedenen Lösungsmitteln.

Nehmen wir einen Stoff als Lösungsmittel und lösen darin ein Mol eines anderen Stoffes zum Liter auf, so geben uns die Tabellen auf folgende Fragen Antwort. Erstens: Welche Menge P des Lösungsmittels ist in der Lösung enthalten? Zweitens: Welche Menge p des Lösungsmittels ist ersetzt worden? Drittens: Welche Anzahl von Molen des Lösungsmittels ist ersetzt worden?

Betrachten wir die Tabelle 1, welche die Ergebnisse für Lösungen in Benzol enthält, so ergibt sich beim Vergleich der Zahlen P, dass eine Gleichheit der in gleichen Volumina der Lösungen enthaltenen Mengen des Lösungsmittels nicht besteht. Die Werte von P schwanken zwischen 560 für eine Lösung von oleïnsaurem Äthyl- und 822 für Schwefelkohlenstoff. Eine Gesetzmässigkeit ist nicht ohne weiteres zu erkennen. Bei den Zahlen p, die die Mengen des ersetzten Lösungsmittels angeben, ist leicht in vielen Fällen ein annäherndes Parallelgehen mit M_2, dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes, zu erkennen. Für die Fettsäureester stimmen die Zahlen p fast genau mit den M_2 überein, während für die übrigen Stoffe mehr oder weniger grosse Unterschiede vorhanden sind. Während z. B. benzoesaures Methyl bei einem Molekulargewicht von 136 nur 109 g Benzol ersetzt, ersetzt das buttersaure Propyl bei einem Molekulargewicht von rund 130 eine Menge von 131 g, dagegen Äthylenbromid mit einem Molekulargewicht von 188 ersetzt annähernd ein Mol Benzol, nämlich 76 g. Am wichtigsten für die Beantwortung der in der Einleitung gestellten Fragen sind die Zahlen m, die die Mengen des ersetzten Lösungsmittels in Molen ausdrücken. Diese Zahlen, die einfach durch Division von p durch M_1, das Molekulargewicht des Lösungsmittels, erhalten sind, zeigen natürlich dasselbe Verhalten wie die Zahlen p, sie gestatten aber ein bequemeres Vergleichen der verschiedenen gelösten Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln.

Betrachten wir das Lösungsmittel Benzol als Lösung eines Moles Benzol in Benzol, so ergibt sich naturgemäss für m, die Zahl der ersetzten Mole, die Zahl 1·000. Wir betrachten daher Benzol als normal und vergleichen damit die Zahlen der von anderen Stoffen ersetzten Mole. Weniger Mole ersetzen ameisensaures Methyl, essigsaures Methyl, Äthylenbromid, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, die übrigen in Tabelle 1 aufgeführten Stoffe ersetzen mehr, und zwar bis 4 Mole beim oleïnsauren Äthyl. Annähernd die gleiche Molzahl ersetzen propionsaures Methyl, Äthylenbromid und Kohlenstofftetrachlorid.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich, wenn man Tabelle 14 auf S. 652 betrachtet. Hier ist Benzol als gelöst betrachtet, also 1 Mol in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst. Es ist daher jetzt M_2 konstant und M_1 verschieden. Hier zeigen die Mengen p des ersetzten Lösungsmittels keinen unmittelbar ersichtlichen Zusammenhang mit den Molekulargewichten. Die Zahlen m der verdrängten Mole bleiben in der Mehrzahl der Fälle unter 1.

Aus der Tabelle 1 und den folgenden sehen wir, dass die Mengen des im Liter enthaltenen Lösungsmittels relativ weniger voneinander verschieden sind als die Mengen der verdrängten Mole, da die ersten absolut grösser sind. Würden wir nicht ein ganzes Mol, sondern nur einen Bruchteil davon gelöst haben, so würden natürlich die Differenzen zwischen den P noch kleiner sein. Daher konnte auch Mühlenbein zu dem Ergebnis kommen, dass in $^1/_8$ molekularen Lösungen die Mengen der darin enthaltenen Mengen des Lösungsmittels nur um 0·3% um einen Mittelwert schwanken. Dass dagegen Differenzen gleicher Grössenordnung wie die oben besprochenen auftreten auch bei den Ergebnissen Mühlenbeins, wenn man die Zahlen der verdrängten Mole ins Auge fasst, ergibt sich aus den Tabellen 30—34 auf S. 655—657, in denen die diesbezüglichen Werte Mühlenbeins einer Umrechnung unterworfen worden sind. Allerdings stimmen die Zahlen m für die $^1/_1$-normalen Lösungen bei den von Mühlenbein untersuchten Stoffen im Vergleich zu den in Tabelle 1 angegebenen etwas besser überein, sie weichen weniger von dem normalen Wert 1·000 ab, aber es ist leicht ersichtlich, dass dies an der Auswahl der Stoffe liegt. Zudem betragen die Abweichungen immerhin bis fast 30% bei p-Dichlorbenzol. Für die Mengen P dagegen hatte Mühlenbein bei $^1/_1$-normalen Lösungen einen Mittelwert von 784 g Benzol gefunden, von dem Abweichungen bis zu 2% stattfanden. Für $^1/_2$-normale Lösungen war der Mittelwert 830 mit Abweichungen bis 1%, für $^1/_4$-normale Lösungen 852 mit Abweichungen bis $^1/_2$% und endlich für $^1/_8$-normale Lösungen 864 mit Abweichungen bis 0·3%. Die Ergebnisse für Lösungen in Methylalkohol, Äthylalkohol, Isobutylalkohol und Chloroform waren hinsichtlich der prozentualen Abweichungen nahezu dieselben. Das Lösungsmittel hat also nur geringen Einfluss. Aus dem Vergleich der Werte von m für verschieden konzentrierte Lösungen in den Tabellen 30—34 geht hervor, dass das Verhältnis der Zahlen m zueinander mit der Konzentration sich nicht wesentlich ändert.

Wie eben gezeigt, ersetzen sich einige Stoffe in fast gleichen molekularen Mengen. Untersucht man daraufhin etwa die Tabelle 30, so

erkennt man, dass es vor allem die Monoderivate des Benzols sind, welche ein solches einheitliches Verhalten zeigen. Allerdings eine grössere Übereinstimmung besteht wiederum nur innerhalb einzelner Gruppen. So ersetzen sich ziemlich genau gleiche Mole von Anilin, Benzol, Phenol einerseits und Cyanbenzol, Chlorbenzol, Nitrobenzol andererseits. Ebenso stehen sich wieder die Biderivate des Benzols nahe, wie Dichlorbenzol, Chlornitrobenzol, *o*-Chlorphenol. Wie man sieht, handelt es sich aber selbst hier nur um eine begrenzte Regelmässigkeit, die nur innerhalb nahe verwandter Stoffgruppen besteht.

Gehen wir zu anderen Lösungsmitteln über und betrachten wir immer das betreffende Lösungsmittel als normal, so ändern sich die Zahlen der verdrängten Mole je nach der Natur des Lösungsmittels. In ameisensaurem Methyl sind die Zahlen der von den gelösten Stoffen verdrängten Mole m sehr gross. Das oleïnsaure Äthyl ersetzt beinahe 6 Mole des ameisensauren Methyl. Damit im Zusammenhang sind auch die Mengen des in den Lösungen enthaltenen Lösungsmittels sehr verschiedene.

Essigsaures Äthyl gibt fast dasselbe Bild wie Benzol, während bei Lösungen in trichloressigsaurem Äthyl die Zahlen der verdrängten Mole alle unter 1 bleiben.

Fragen wir, wie sich in verschiedenen Lösungen die ersetzte Menge des jeweiligen Lösungsmittels zu der noch in der Lösung enthaltenen verhält, so geben uns auf diese Frage am besten die Tabellen 14—29 Antwort. Das Verhältnis $\frac{P}{p}$ ist für Lösungen eines und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln wenig verschieden von einem konstanten Mittelwert, wie auf Grund der Berechnung von P und p zu erwarten ist.

Von den in den Tabellen noch enthaltenen Zahlen m' werden wir erst im 2. Teile dieser Arbeit Gebrauch machen.

Lösungen von festen Stoffen.

Bei den Lösungen von festen Stoffen in flüssigen, Tabelle 35—67, sind die Tabellen vorangestellt, welche das betreffende Material für Lösungen von einem bestimmten Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln enthalten. Die Zahlen haben die früher angegebene Bedeutung. Für die bisher untersuchten Fragen finden wir hier, wie man sich leicht an der Hand der Tabellen überzeugen kann, entsprechende Ergebnisse wie bei den Lösungen von flüssigen in flüssigen Stoffen. Erst im zweiten Teile werden wir von diesen Tabellen weiteren Gebrauch machen und auf

Einzelheiten eingehen. Jetzt sei nur das allgemeine Ergebnis hervorgehoben. Die Mengen des in den Lösungen enthaltenen Lösungsmittels, die ersetzten Mengen oder die ersetzten Mole sind verschieden, wenn auch die Werte nicht so grosse Schwankungen aufweisen wie bei den Lösungen von flüssigen Stoffen. Die geringste Menge des Lösungsmittels, nämlich 1·277 Mole bei Benzol, ersetzt 1 Mol *m*-Dinitrobenzol, die grösste 1 Mol Stearinsäure, nämlich 3·551 Mole.

Auch über die Lösungen von festen Stoffen in festen ist nichts wesentlich Neues zu sagen, sie schliessen sich vollkommen in ihrem Verhalten den übrigen Lösungen an. Über feste Lösungen im allgemeinen und über das Experimentelle wird noch einiges im zweiten Teile bei Besprechung der Volumänderungen zu sagen sein.

Bei allen bisherigen Betrachtungen und Berechnungen sind als Molekulargewichte der gelösten flüssigen und festen Stoffe die den betreffenden Stoffen im Gaszustand zukommenden gewählt worden. Es ist also die der Van der Waalsschen Theorie zugrunde liegende Voraussetzung gemacht, dass die Stoffe unimolekular seien. Mit den oben erhaltenen Ergebnissen würde aber ebenso gut die Auffassung vereinbar sein, dass die Flüssigkeitsmolekeln hochmolekulare Komplexe sind, so dass z. B. die Flüssigkeitsmolekel des Benzols aus der vierfachen Anzahl von Einzelmolekeln wie die vielleicht selbst komplexe Molekel des oleïnsauren Äthyls bestehen würde, weil dieses nach Tabelle 1 vier Mole Benzol ersetzt.

2. Teil.

Volumänderung beim Lösen.

Wir hatten bisher in den Tabellen die Zahlen m' noch nicht berücksichtigt. m' bedeutet die Anzahl der Mole des Lösungsmittels, die in dem Volum eines Moles des gelösten Stoffes enthalten sind. Wie schon auf Seite 646 gesagt, stimmt m mit m' überein, wenn keine Volumänderung beim Lösen eintritt, wenn also die Summe der Volumina der Komponenten vor dem Lösungsvorgang gleich ist dem Volumen der Lösung. Die Abweichungen zwischen m und m' sind also ein Mass für die Volumänderungen beim Lösen. Wenn ein Mol eines gelösten Stoffes, das ein bestimmtes Volumen v hat, in einem Liter Lösung mehr Mole des Lösungsmittels ersetzt als in diesem Volumen v des gelösten Stoffes von dem reinen Lösungsmittel enthalten sind, so muss die Lösung ein grösseres Volumen haben als die Summe der Volumina der Komponenten, es muss also eine Ausdehnung stattgefunden haben. Um-

gekehrt muss, wenn ein Mol weniger verdrängt, Volumverminderung stattgefunden haben. Also entspricht einem Überwiegen von m, das wir als positive Abweichung bezeichnen, eine Dilatation, dem Überwiegen von m', das wir als negative Abweichung bezeichnen, eine Kontraktion.

Volumänderung beim Lösen von flüssigen Stoffen in flüssigen.

Die Tabellen 1—29 geben uns die Möglichkeit zu untersuchen, ob irgend ein Stoff hinsichtlich seines Einflusses auf das Volumen der Lösung eine Regelmässigkeit aufweist, sei es nun als Lösungsmittel oder als gelöster Stoff. Vor allem können wir die Frage untersuchen, ob ein Stoff in Lösungen immer das Volumen im gleichen Sinn beeinflusst. Es ist bekannt, dass Wasser mit allen Flüssigkeiten, mit denen es sich mischt, Kontraktion gibt. Andere Stoffe, wie Alkohol, geben teils Kontraktion, teils Dilatation. Wasser ist der einzige Stoff, der in dieser Hinsicht auf Grund des vorliegenden Materials betrachtet werden kann[1]). Zwar sind die Volumänderungen schon sehr oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, aber teils nur gelegentlich zum Zwecke anderer Untersuchungen, oder um der exakten Kenntnis eines Einzelfalles willen, wie bei den Alkohol-Wasser-Gemischen. Es ist also niemals ein grösseres einheitliches Versuchsmaterial gesucht worden. Aber auch das vorhandene Material ist noch nicht unter diesem Gesichtspunkt zusammengestellt worden. Dieser bisherige Mangel erklärt auch, dass über die Volumänderungen Anschauungen verbreitet sind, die zu Unrecht bestehen. So sagt z. B. Horstmann[2]), dass bei den Lösungen Kontraktion vorherrsche gegenüber der Dilatation. Ich habe nach den in der Literatur sehr verstreuten Angaben festgestellt, dass unter etwa 110 verschiedenen Mischungen die Kontraktion allerdings etwas in der Mehrzahl sind, aber nur deshalb, weil darin die Lösungen in Wasser vorzugsweise untersucht sind. Zieht man diese ab, so sind die Dilatationen in der Mehrzahl, besonders wenn man noch die von mir beobachteten Fälle hinzunimmt, in denen vorwiegend Dilatation vorhanden ist, wenn überhaupt eine deutliche Volumänderung wahrnehmbar ist.

Vergleicht man m und m' in den Tabellen 1—29, so sieht man, dass die Änderungen durchweg gering sind. Änderungen in der 3. Dezimale, die nicht nahe an die Einheit der 2. heranreichen, können nicht

[1]) Z. B. an der Hand der Arbeit von J. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chemie 8, S. 323—337 und 338—347 (1895), wo insbesondere auch molekulare Lösungen untersucht sind.

[2]) In Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. I, 3. Braunschweig 1893.

zur Beurteilung der Volumänderung herangezogen werden. In Benzol gibt die grösste Dilatation der Schwefelkohlenstoff. Auch die anderen Benzollösungen geben meist Dilatation, wenn auch geringere. Eine scheinbare, geringe Kontraktion beim essigsauren Äthyl dürfte im Hinblick auf die anderen Fettsäureester auf einen Fehler zurückzuführen sein. Ameisensaures Methyl zeigt als Lösungsmittel ohne Ausnahme eine etwas grössere Dilatation. Essigsaures Äthyl gibt als Lösungsmittel sehr geringe Volumänderungen in den beobachteten Fällen, und zwar sowohl Kontraktion wie Dilatation. Nennenswert sind indessen nur die Kontraktion mit Nitrobenzol und die Dilatation mit Schwefelkohlenstoff. Die Volumänderungen beim benzoesauren Methyl und beim trichloressigsauren Äthyl bleiben meist innerhalb der Fehlergrenzen, nur benzoesaures Methyl in trichloressigsaurem Äthyl gibt eine deutliche Dilatation. Chloressigsaures Äthyl lässt einen Einfluss im bestimmten Sinne nicht erkennen. Äthylbromid gibt immer Dilatation, ebenso Hexan. Äther zeigt kein einheitliches Verhalten. Paraldehyd zeigt Neigung zu Kontraktion.

Betrachtet man die Tabellen 14—30, in denen Stoffe als gelöste untersucht sind, so lässt sich auch hier im allgemeinen ein einheitliches Verhalten des gelösten Stoffes hinsichtlich der Volumänderung nicht erkennen. Die Ergebnisse im einzelnen sind dieselben wie vorher. Wir können also feststellen, dass die etwa stattfindenden Volumänderungen sowohl vom Lösungsmittel wie vom gelösten Stoff abhängen, wenn auch nicht zu verkennen ist, dass gewisse Stoffe vorwiegend in dem einen oder anderen Sinne einen Einfluss ausüben.

Volumänderung beim Lösen von festen Stoffen in flüssigen.

Feste organische Stoffe sind bisher sehr selten in Lösungen von organischen Flüssigkeiten untersucht worden. Es kommen hier nur einige Arbeiten von Dan Tyrer in Frage[1]), wo auch feste Stoffe in Betracht gezogen werden. Die hier erhaltenen Ergebnisse sind zum Teil bei der Berechnung der Tabellen mit verwendet worden. Um jedoch dieselben Betrachtungen für diese Lösungen durchführen zu können, wie vorher für die Lösungen von flüssigen Stoffen in flüssigen, musste gleichzeitig auf die Dichten der festen Stoffe Rücksicht genommen werden. Die Dichten waren nötig, um die Zahlen m' berechnen zu können, mit deren Hilfe wir die gelösten und ungelösten Stoffe vergleichen.

[1]) „Über das Volumen des gelösten Stoffes in Lösungen" Journ. chem. Soc. **97** II, S. 2620—2634 (1910) und **99**, S. 871—880 (1911).

Bei Dan Tyrer spielen aber die Dichten der festen Stoffe selbst keine Rolle, er untersucht lediglich das Volumen der Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Konzentrationen. Überhaupt liegt für den genannten Vergleich der gelösten und ungelösten Stoffe noch kein Material vor. Ich habe die nach den Werten von Dan Tyrer für die gelösten Stoffe erhaltenen Werte m mit den nach meinen Dichtebestimmungen für die festen Stoffe Phenanthren, p-Dibrombenzol und Azobenzol erhaltenen m' zusamengestellt. Dass die Zahlen annähernd vergleichbar sind, geht aus der Übereinstimmung der Werte hervor, die in einigen Fällen erhalten wurden, welche von Dan Tyrer wie auch von mir untersucht wurden. Zum Vergleich sind in Tabelle 39 auf Seite 659 für p-Dibrombenzol in Benzol sowohl meine Werte als auch die Dan Tyrers angegeben. Zu beachten ist dabei, dass die den Zahlen m beigesetzten Zahlen m' berechnet sind aus den von mir bestimmten Dichten der gelösten Stoffe und den Dichten der reinen Lösungsmittel bei Dan Tyrer; also bezeichnet m' die Mole des Lösungsmittels nach Dan Tyrer, die in dem Volum eines Moles des von mir untersuchten festen Stoffes enthalten sind. Da die Dichten für die gleichen Lösungsmittel bei mir und Dan Tyrer etwas differieren, so sind auch die m' nicht ganz gleich. Die Vergleichswerte sind nach der Tabelle 39 für eine Lösung von p-Dibrombenzol in Benzol:

m	m'	
1·397	1·189	nach meinen Beobachtungen,
1·385	1·191	nach Dan Tyrer.

In Anbetracht der grösseren Versuchsfehler bei der Dichtebestimmung der festen Stoffe ist diese Übereinstimmung befriedigend, zumal da jetzt vor allem die Differenzen zwischen m und m' betrachtet werden sollen. Diese sind aber, wie ein Blick auf die Tabellen 39 und 40 lehrt, bedeutend grösser als bei den Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten und sie haben fast alle den gleichen Sinn, sie weisen alle auf Dilatation hin.

Während bei den Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten ein charakteristischer Einfluss des gelösten Stoffes nicht zu erkennen war, ist ein solcher bei den festen Stoffen ganz unverkennbar vorhanden. Beim Naphtalin (Tabelle 35) betragen die Volumänderungen in den verschiedenen Lösungsmitteln bezogen auf ein Mol des gelösten Stoffes 10%, d. h. m ist um 10% grösser als m'. Die grössten Volumzunahmen finden im Äthylenbromid und acetessigsauren Äthyl mit 17% statt, die kleinsten beim chloressigsauren Äthyl mit nur 2%. Beim Phenanthren sind die Volumänderungen bedeutend kleiner. Das Maxi-

mum liegt wieder beim Äthylenbromid und acetessigsauren Äthyl mit 10%, sonst sind die Volumänderungen kleiner. In Äthyläther zeigt das Phenanthren sogar eine Kontraktion, ebenso im ameisensauren Methyl und essigsauren Methyl. Die gleichsinnigen und relativ grossen Volumänderungen beim Lösen von Naphtalin legen den Gedanken nahe, sie als die Volumänderungen für den Übergang aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand zu deuten. In Rücksicht auf das abweichende Verhalten des Phenanthren und anderer Stoffe müssen wir jedoch daneben auch einen spezifischen Einfluss des gelösten Stoffes wie auch des Lösungsmittels annehmen. Die übrigen untersuchten Stoffe schliessen sich in ihrem Verhalten meist an das Naphtalin an. Die Palmitinsäure und Stearinsäure zeigen im allgemeinen grosse Dilatationen, nur im Hexan Kontraktion. Allerdings liegen hier stark extrapolierte Werte zugrunde, denn es ist z. B. eine gesättigte Lösung von Palmitinsäure in essigsaurem Äthyl noch nicht $^1/_4$-normal. Die Werte sind daher im einzelnen mit Vorsicht aufzunehmen. Das *p*-Dibrombenzol zeigt deutliche und gleichmässige Dilatation. 1 Mol *p*-Dibrombenzol verdrängt in der Lösung im Mittel 10—20% mehr Mole des Lösungsmittels als seinem Volumen im festen Zustand entspricht. Das Azobenzol zeigt im Paraldehyd und Äther Kontraktion, in den anderen Lösungsmitteln aber deutliche, zum Teil sehr grosse Dilatation. Im chloressigsauren Äthyl und buttersauren Propyl erreicht sie gegen 30%. Die Lösungen des Azobenzols in essigsaurem Äthyl und Nitrobenzol sind sowohl von Dan Tyrer wie von mir untersucht worden und es hat sich ziemlich genau dasselbe ergeben. Nach meinen Beobachtungen ergeben sich im essigsauren Äthyl 8% Dilatation, nach denen von Dan Tyrer 9%, im Nitrobenzol ergeben sich beide Male übereinstimmend 12%. Wie man aus der Tabelle erkennt, gibt das Azobenzol sehr schwankende Volumänderungen und man wird wohl auf Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel in einigen Fällen schliessen müssen. Von den folgenden Stoffen, die in den Tabellen 41—45 untersucht sind, sind leider die Volumänderungen nur beim Diphenyl zu verfolgen, da für die festen Stoffe Acenaphten, Benzil, *m*-Dinitrobenzol und Triphenylmethan keine hinreichend sicheren Dichtebestimmungen vorliegen. Beim Diphenyl ergeben sich zum Teil ziemlich grosse Dilatationen, so beim Hexan 17%, beim Äther 20%. Wenn auch den Werten nicht allzu grosse Bedeutung beigemessen werden kann, da die Dichte des Diphenyls nicht die des für die Lösungen verwendeten Präparates ist, so lässt sich doch erkennen, dass die Volumänderungen ziemlich gleichmässig sind. Nur im Chloroform findet eine Kontraktion von etwa 2% statt.

Untersucht man an der Hand der Tabellen 46—71 den Einfluss des Lösungsmittels, so erkennt man, dass dieser verschiedenen gelösten Stoffen gegenüber zwar oft der gleiche ist, aber doch durchaus nicht immer. Unter den Estern ist das Verhalten des essigsauren Amyls charakteristisch; Naphtalin, Phenanthren und *p*-Dibrombenzol geben darin sehr geringe Dilatation. Das benzoesaure Methyl, acetessigsaure Äthyl und chloressigsaure Äthyl verhalten sich ähnlich wie die Fettsäureester. Ganz abweichend ist der Einfluss des Äthers. In diesem ist die Dilatation nur gering beim Naphtalin und *p*-Dibrombenzol, sie verkehrt sich aber sogar in das Gegenteil beim Phenanthren und Azobenzol. Ebenso zeigt das Paraldehyd ein besonderes Verhalten. Hier geben Naphtalin und Azobenzol eine deutliche Kontraktion. Diese Neigung, Lösungen unter Kontraktion zu bilden, hatten wir beim Paraldehyd schon bei den Lösungen von flüssigen Stoffen in flüssigen konstatiert. In Äthylalkohol, Chloroform und Toluol ist das Verhalten der gelösten Stoffe ähnlich wie im Benzol.

Wir können also feststellen, dass der Lösungsvorgang fester Stoffe mit Volumänderung, und zwar vorwiegend mit Dilatation verbunden ist, welche in erster Linie von der Natur des festen Stoffes, in zweiter Linie von der Natur des flüssigen Stoffes abhängig ist. Den genaueren Zusammenhang zwischen der Volumänderung und der Natur des gelösten Stoffes nachzuweisen, muss einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Lösungen fester Stoffe bei verschiedenen Temperaturen.

In den folgenden Tabellen soll der Einfluss der Temperatur auf Lösungen von festen Stoffen untersucht werden. Die Tabellen sind teils nach eigenen Beobachtungen (1, 3 und 4), teils nach solchen von Dan Tyrer (2, 5 und 6) berechnet worden. Über das Experimentelle ist bereits auf Seite 642 das nötige gesagt. d ist die Dichte des reinen Lösungsmittels, d_1 die der Lösung, δ und δ_1 sind die entsprechenden Differenzen für je zwei Temperaturen t. Die Konzentration ist eine willkürlich für die Anfangstemperatur gewählte. Sie ist in jeder Tabelle oben angegeben.

Tabelle 1.

9·17 g *m*-Dinitrobenzol in 100 g Chloroform.

t	d	δ	d_1	δ_1
20°	1·4764		1·4804	
		0·0218		0·0212
30	1·4546		1·4592	
		0·0234		0·0229
40	1·4312		1·4363	
		0·0244		0·0233
50	1·4068		1·4130	
		0·0269		0·0248
60	1·3799		1·3882	

Tabelle 2.

6·42 g *m*-Dinitrobenzol in 100 g essigsaurem Äthyl.

t	d	δ	d_1	δ_1
20°	0·9008		0·9228	
		0·0126		0·0123
30	0·8882		0·9105	
		0·0122		0·0122
40	0·8760		0·8983	
		0·0124		0·0123
50	0·8636		0·8860	
		0·0125		0·0125
60	0·8511		0·8735	

Tabelle 3.

11 g Azobenzol auf 100 g Chloroform.

t	d	δ	d_1	δ_1
20°	1·4764		1·4254	
		0·0218		0·0205
30	1·4546		1·4049	
		0·0234		0·0415
40	1·4312			= 2·00208
		0·0244	1·3634	
50	1·4068			
		0·0269	1·3352	0·0282
60	1·3799			

Tabelle 4.

5·95 g *p*-Dibrombenzol in 100 g Chloroform.

t	d	δ	d_1	δ_1
20°	1·4764		1·4823	
		0·0218		0·0212
30	1·4546		1·4611	
		0·0234		0·0242
40	1·4312		1·4369	
		0·0244		0·0251
50	1·4068		1·4118	
		0·0269		0·0261
60	1·3799		1·3859	

Tabelle 5.

Molekulare Lösung von Phenanthren in Benzol.

t	d	δ	d_1	δ_1
20°	0·8788		0·9176	
		0·0108		0·0095
30	0·8680		0·9083	
		0·0107		0·0093
40	0·8573		0·8990	
		0·0106		0·0090
50	0·8467		0·8900	
		0·0107		0·0094
60	0·8360		0·8806	

Tabelle 6.

Molekulare Lösung von *m*-Dinitrobenzol in Benzol.

t	d	δ	d_1	δ_1
20°	0·8788		0·9455	
		0·0108		0·0100
30	0·8680		0·9355	
		0·0107		0·0096
40	0·8573		0·9259	
		0·0106		0·0098
50	0·8467		0·9161	
		0·0107		0·0095
60	0·8360		0·9066	

Vergleichen wir die Differenzen der Dichten von 10° zu 10° bei den reinen Lösungsmitteln mit den entsprechenden Differenzen der Lösungen, so ergibt sich folgendes. Die Dichten des reinen Lösungs-

mittels und der Lösung ändern sich nahezu in gleicher Weise. Der Einfluss des gelösten Stoffes ist gering. Z. B. geht die Dichteänderung der Lösung von *m*-Dinitrobenzol in Chloroform der des Lösungsmittels genau so parallel wie die der Lösung in Benzol, obwohl beim Chloroform ein Anwachsen der δ mit der Temperatur stattfindet, beim Benzol nicht. Berechnen wir daher die Mengen Chloroform, die ein Mol *m*-Dinitrobenzol verdrängt bei verschiedenen Temperaturen, so erhalten wir mit der Temperatursteigerung abnehmende Mengen. p sei die ersetzte Menge Chloroform in Grammen, berechnet nach Ergebnissen von Dan Tyrer (Tabelle 1).

t	p
15°	168·96
20	165·23
30	163·89
40	161·90
50	160·23
60	156·85

Relativ nimmt also die Wirksamkeit eines Moles *m*-Dinitrobenzol gegenüber dem Chloroform, d. h. die Menge des verdrängten Lösungsmittels Chloroform, ab; absolut bedeutet dies, dass die Wirksamkeit des Chloroforms zunimmt, während die des *m*-Dinitrobenzols in dem betrachteten Temperaturintervall nahezu konstant bleibt. Würden wir also unsere früher für 25° aufgestellten Tabellen für höhere Temperaturen bestimmen, so würden wir für m und m' im wesentlichen dieselben Differenzen erhalten. Die Volumänderung beim Lösen fester Stoffe ist in einem grösseren Temperaturintervall in erster Annäherung unabhängig von der Temperatur.

Löslichkeit fester Stoffe.

Es ist bisher immer davon die Rede gewesen, wie viel Mole des Lösungsmittels in 1 l ein Mol eines festen gelösten Stoffes verdrängt. Tatsächlich konnte diese Frage nur durch Extrapolation beantwortet werden, da die Löslichkeit der meisten Stoffe zu gering ist. Gelegentlich wurde diese Löslichkeit bestimmt. Es stellte sich dabei in einigen Fällen eine annähernde Proportionalität zwischen der Löslichkeit und dem Volum eines Moles des betreffenden Lösungsmittels heraus. Die Löslichkeit wurde einfach durch Eintragen der Substanz in eine bestimmte Menge Lösungsmittel bestimmt. Es wurde sowohl die auf die Gewichts- wie die auf die Volumeinheit des Lösungsmittels entfallende Menge des gelösten Stoffes in einer gesättigten Lösung berechnet. Die

Zahlen besitzen keine grosse Genauigkeit, sie sollen nur zu einer allgemeinen Orientierung dienen. *lp* bedeutet die Löslichkeit bezogen auf die Gewichtseinheit, *lv* die für die Volumeinheit und zwar immer für 25°, *MV* das Molekularvolumen.

Löslichkeit von Palmitinsäure.

Lösungsmittel	*lp*	*lv*	*MV*
Ameisensaures Methyl	0·025	0·023	62·1
Essigsaures Methyl	0·078	0·072	80·0
„ Äthyl	0·107	0·096	98·8
„ Amyl	0·166	0·143	150·5
Propionsaures Methyl	0·099	0·090	96·9
„ Äthyl	0·105	0·093	115·5
Buttersaures Methyl	0·100	0·089	114·1
„ Äthyl	0·105	0·091	132·9
„ Propyl	0·106	0·092	149·9

Die Löslichkeit der Palmitinsäure in den Estern zeigt also ein deutliches Anwachsen mit dem Molekularvolumen des Lösungsmittels. Zuerst wächst sie schneller, zuletzt langsamer als das Molekularvolumen. Dabei ist sowohl ein Anwachsen mit dem Säurerest wie auch mit dem Alkyl vorhanden, ebenso wie beim Molekularvolumen. Dabei ist es ziemlich gleichgültig, ob man auf die Gewichts- oder die Volumeinheit bezieht; das erstere scheint etwas grössere Gesetzmässigkeit zu bieten. Während hier also deutlich ausgeprägte Unterschiede für verschiedene Lösungsmittel bestehen, ist dies bei Azobenzol nicht der Fall. Ich erhielt hier folgende Zahlen.

Löslichkeit von Azobenzol.

Lösungsmittel	*lp*	*lv*	*MV*
Ameisensaures Methyl	0·466	0·450	62·1
Essigsaures Amyl	0·441	0·381	150·5
Buttersaures Methyl	0·622	0·556	114·1

Die Löslichkeit des Azobenzols ist in diesen drei Lösungsmitteln ziemlich gleich. Wenn auch bei den Lösungen des Azobenzol, wie schon früher hervorgehoben, es sehr schwer ist, zu entscheiden, ob eine Lösung gerade gesättigt ist, so kann doch auf Grund der obigen Zahlen ein durchaus verschiedenes Verhalten von Azobenzol und Palmitinsäure festgestellt werden. Zum Vergleich wurde die Palmitinsäure noch in einigen Lösungsmitteln verschiedener chemischer Natur untersucht.

Löslichkeit von Palmitinsäure.

Lösungsmittel	*lp*	*lv*	*MV*
Äthyläther	0·328	0·232	104·5
Äthylalkohol	0·119	0·094	58·4
Chloressigsaures Äthyl	0·011	0·013	107·1

In den ersten beiden dieser Stoffe ist die Löslichkeit der Palmitinsäure bedeutend grösser, im letzten bedeutend kleiner als in den Estern. Die Verschiedenheit der Löslichkeit in Alkohol und Äther entspricht einer Verschiedenheit der Molekularvolumina in gleichem Sinne. Es ist also nicht so, wie es zunächst scheinen könnte, dass etwa die bei der Löslichkeit der Palmitinsäure beobachtete Gesetzmässigkeit lediglich an einem Stoff von geringer Löslichkeit in den betreffenden Lösungsmitteln gebunden wäre.

In der folgenden Tabelle sind die Löslichkeitswerte verschiedener Stoffe in einem Lösungsmittel, in ameisensaurem Methyl, enthalten. M ist das Molekulargewicht.

Gelöster Stoff	lp	lv	M	MV
Palmitinsäure	0·025	0·023	240	254
Stearinsäure	0·013	0·012	284	295
Naphtalin	0·339	0·328	128	112
Phenanthren	0·261	0·252	178	151
Azobenzol	0·466	0·451	154	153
p-Dibrombenzol	0·284	0·275	236	106

Eine einfache Gesetzmässigkeit besteht bei chemisch sehr weit auseinander stehenden Stoffen weder für die gelösten Stoffe noch für die Lösungsmittel. Für chemisch nahe stehende Stoffe ist aus der Tabelle zu erkennen, dass ein Stoff um so schwerer löslich ist, je grösser sein Molekularvolumen ist. Dies sehen wir an Stearinsäure und Palmitinsäure, Naphtalin und Phenanthren.

Dagegen ist irgend eine Gesetzmässigkeit hinsichtlich der chemischen Verwandtschaft von Lösungsmittel und gelöstem Stoff nicht zu erkennen. So ist z. B. Palmitinsäure in oleïnsaurem Äthyl nur in verschwindender Menge löslich, obwohl sich beide chemisch sehr nahe stehen.

Um die angedeuteten Fragen noch etwas weiter untersuchen zu können, sind noch einige Werte lp und lv nach einer Arbeit von Speyer[1]) berechnet worden und für 25° interpoliert worden.

Löslichkeit von Naphtalin.

Lösungsmittel	lp	lv	m
Methylalkohol	0·101	0·079	0·0246
Äthylalkohol	0·117	0·092	0·0171
Propylalkohol	0·102	0·081	0·0134
Chloroform	0·488	0·723	0·0125
Toluol	0·419	0·360	0·0094

[1]) C. L. Speyer, Amer. Journ. of Soc. **164**, S. 293—302 (1902).

Lösungsmittel	*lp*	*lv*	*m*
	Löslichkeit von Acenaphten.		
Methylalkohol	0·031	0·024	0·0246
Äthylalkohol	0·051	0·040	0·0171
Propylalkohol	0.042	0·034	0·0134
Chloroform	0·434	0·643	0·0125
Toluol	0·343	0·295	0·0094
	Löslichkeit von Chloralhydrat.		
Wasser	8·314	8·288	0·0554
Äthylalkohol	7·350	5·781	0·0171
Chloroform	5·114	7·580	0·0125
Toluol	6·234	5·368	0·0094
	Löslichkeit von Urethan.		
Wasser	4·655	4·640	0·0554
Methylalkohol	4·734	3·728	0·0246
Äthylalkohol	2·936	2·311	0·0171
Propylalkohol	2·157	1·729	0·0134
Chloroform	1·140	1·690	0·0125
Toluol	0·423	0·364	0·0093

Die Zahlen *m* bedeuten die Zahlen der Mole in der Volumeinheit, in ccm. Sie sind also umgekehrt proportional dem Molekularvolumen.

Naphtalin und Acenaphten zeigen hinsichtlich ihrer Löslichkeit ein übereinstimmendes Verhalten. Auffallend ist die geringe Löslichkeit in Methylalkohol gegenüber der in Äthylalkohol und Propylalkohol. Chloroform und Toluol zeigen ein bedeutend grösseres Lösungsvermögen.

Viel einheitlicher und regelmässiger ist der Verlauf der Löslichkeit von Urethan, welches in Wasser sehr leicht löslich ist. *lv* nimmt gleichzeitig mit *m* ab; der Verlauf von *lv* ist also umgekehrt wie bei Palmitinsäure in der Estern, wo die Löslichkeit mit dem Molekularvolumen wächst. Deshalb ist in den letzten Tabellen die Zahl *m* eingeführt.

Bei Speyer ist die Löslichkeit in Molen auf je 100 Mole Lösungsmittel angegeben. Jedoch treten hier weniger Gesetzmässigkeiten hervor als bei den Werten *lp* und *lv*.

Zusammenfassend können wir sagen, dass für homologe Reihen ein gewisser Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Molekularvolumen besteht. Die Grössenordnung der Löslichkeit aber und selbst der Sinn derselben ist von anderen Faktoren abhängig.

Volumänderung bei Bildung von festen Lösungen.

Es wurde versucht, die bisher selten untersuchten festen Lösungen ebenfalls im Rahmen der bisherigen Betrachtungen zu untersuchen. In den Tabellen 68 bis 71 sind die Ergebnisse enthalten.

Zunächst ist es schwer zu entscheiden, ob es sich um eine feste Lösung oder nur um ein Gemenge handelt. Im vorliegenden Falle wurden die fraglichen Lösungen durch Zusammenschmelzen erhalten, also aus flüssigen Gemischen. Nun scheiden sich aber in vielen Fällen aus Gemischen die festen Stoffe nicht als feste Lösungen aus, sondern entweder fällt zunächst ein einziger Stoff aus, was der gewöhnliche Fall ist, oder aber es scheidet sich bei bestimmter Zusammensetzung des Gemisches ein eutektisches Gemenge aus, das dieselbe Zusammensetzung aufweist wie die flüssige Phase. Würde es sich um einen dieser Fälle handeln, so müssten die Eigenschaften der Komponenten unverändert in dem Gemenge vorhanden sein, insbesondere müsste die Summe der Volumina der Komponenten gleich dem Volumen des Gemenges sein. Die Tatsache aber, dass die m und m' so sehr auseinanderweichen, dass sie nicht durch Versuchsfehler erklärt werden können, zumal da sie immer im gleichen Sinne auseinandergehen, zeigt, dass es sich nicht bloss um Gemenge handelt. Besonders deutlich wird dies, wenn wir zum Vergleich eine Schmelze von 1 Mol Stearinsäure in Palmitinsäure heranziehen. Unter Beibehaltung der früheren Bezeichnung haben wir hier:

d	P	p	m	m'	M_1	M_2
1·002	718	289	1·129	1·159	256	284

Hier haben wir also eine im Verhältnis zu den Differenzen bei den anderen Stoffpaaren auf S. 666/667 geringe Differenz zwischen m und m', es liegt also sicher keine beträchtliche Volumänderung vor. Da es sich hier um zwei sehr nahe verwandte Stoffe handelt, ist dies nicht verwunderlich. Dass wir aber trotzdem auch in diesem Falle eine feste Lösung annehmen müssen, geht aus der Tatsache hervor, dass Mischungen von zwei Fettsäuren einen niedrigeren Schmelzpunkt haben als die beiden einzelnen Komponenten, in vollkommener Übereinstimmung mit den Erscheinungen bei Legierungen und Lösungen. Wenn aber in diesem Falle eine feste Lösung vorliegt, dann ist dies erst recht der Fall bei den anderen Stoffpaaren, die bedeutend grössere Differenzen zwischen m und m' aufweisen.

Nehmen wir also in den untersuchten Fällen feste Lösungen an, so können wir sagen, dass die Bildung fester Lösungen mit Volumvermehrung verbunden ist. Gegenüber den bisher betrachteten Lösungen zeigen sie somit ein ganz besonderes Verhalten. Denn bei Lösungen von flüssigen Stoffen in flüssigen wiesen die Volumänderungen keinen bestimmten Sinn auf, und bei den Lösungen von festen Stoffen in flüssigen hatten wir die Volumänderungen, soweit sie eine Volumvergrösserung darstellten, in erster Linie auf den Übergang aus dem einen in

den anderen Aggregatzustand zurückgeführt, was hier nicht möglich ist, da es sich nur um den festen Zustand handelt.

In den vorhergehenden Ausführungen haben wir die Volumänderungen bei der Bildung von Lösungen untersucht. Im folgenden wollen wir untersuchen, von welchen Faktoren diese Volumänderungen abhängig sind. Um die Abhängigkeit des Volumens oder der Dichte eines flüssigen oder festen Stoffes von der Temperatur und dem Druck verfolgen zu können, braucht man zwei Konstanten, den Ausdehnungskoeffizienten der Temperatur und den Kompressibilitätskoeffizienten. Man könnte daher vermuten, dass diese Grössen auch mit den Volumänderungen beim Lösen in Zusammenhang stehen. Wie wir sehen werden, bestätigt sich diese Vermutung. Zunächst aber lassen die beiden Koeffizienten einen Zusammenhang mit einer anderen Grösse, der Atomkonzentration, erkennen.

Atomkonzentration.

In homologen Reihen ändern sich die Molekularvolumina und damit im Zusammenhang viele andere Eigenschaften gesetzmässig. Wir haben es jedoch immer nur mit einer mehr oder weniger guten Annäherung zu tun. Handelt es sich darum, die Abweichungen für verschiedene Reihen oder für Einzelglieder dieser Reihen an verschiedenen Stellen zu vergleichen, so bieten die Molekularvolumina keine geeigneten Vergleichsgrössen. Um Gesetzmässigkeiten in den Abweichungen, gewissermassen, um die Gesetzmässigkeiten zweiter Ordnung zu finden, muss man diejenigen, in die man bereits einen Einblick bekommen hat, möglichst zurücktreten lassen. Im vorliegenden Falle geschieht dies mittels Division durch die Zahl der in der Molekel enthaltenen Atome. Auf diese Weise erhält man das mittlere Atomvolumen. Im folgenden soll jedoch nicht das mittlere Atomvolumen, sondern sein reziproker Wert, die mittlere Atomkonzentration C, verwendet werden. Diese wird also erhalten, dadurch, dass man die Zahl der Atome durch das Molekularvolumen MV dividiert, es ist also $C = \frac{n}{MV}$. Da es bei diesen Zahlen C nicht auf die absolute Grösse ankommt, sind sie mit 10000 multipliziert worden

Ich habe zunächst die Atomkonzentration für die Fettsäureester bei den Siedepunkten berechnet, und zwar nach den bei Elsässer[1]) an-

[1]) Über die spezifischen Volumina der Ester der Fettsäurereihe. Ann. d. Chem. 218, 302–338 (1883).

gegebenen Werten. Die Tabelle ist so angelegt, dass in horizontaler Reihe immer die Ester mit gleichem Alkyl-, in vertikaler Reihe die Ester mit gleichem Säurerest stehen.

	Ameisen-	Essig-	Propion-	Butter-	Isobutter-	Valeriansaures
Methyl	1269	1321	1331	1337	1327	1340
Äthyl	1288	1315	1331	1326	1323	1340
Propyl	1307	1323	1330	1319	1313	1320
Isobutyl	1305	1325	1317	1293	1294	1323
Amyl	1363	—	1352	1323	—	1314

Wie man sofort sieht, ist unsere obige Forderung erfüllt, wir haben in der Atomkonzentration beim Siedepunkt eine Grösse gefunden, die nur wenig um einen Mittelwert schwankt[1]). Die regelmässige Steigerung der Molekularvolumina war eben durch die Zahl der Atome in der Molekel bestimmt und durch die Division mit dieser Zahl ist nun die Wirkung anderer Faktoren deutlich hervorgetreten. So tritt z. B. das ameisensaure Methyl entsprechend seinen sonstigen abweichenden Eigenschaften deutlich gegenüber den anderen Estern hervor, während die übrigen Ester alle fast dieselbe Atomkonzentration haben. Der mittlere Wert ist etwa 1320. Davon betragen die meisten Abweichungen kaum 1%. Wir können also sagen, dass die Ester in gleichen Volumina gleiche Zahlen von Atomen enthalten. Wie wir weiterhin auf S. 686 feststellen werden, gilt dies mit etwas grösseren Abweichungen für alle Verbindungen, welche nur *C*, *H* und *O* enthalten. Die folgende Tabelle ist nach Horstmann[2]) zusammengestellt und die *C* ebenso wie oben berechnet. C_0 für den Nullpunkt und C_K für die Siedepunkte der betreffenden Stoffe. Um zu zeigen, inwiefern die Grösse *C* eine bessere Übersicht gestattet, ist das Molekularvolumen *MV* beim Siedepunkt nochmals beigesetzt.

	K	*MV*	*n*	C_0	C_K
Allylalkohol	96·5	74·0	10	1504	1352
Aceton	56·3	77·2	10	1401	1295
Oktylen	123	177·2	24	1567	1354
Xylolhydrür	118	164·8	24	1675	1456
Cymol	175	184·5	24	1575	1301
Naphtalinhydrür	200	171·2	24	1687	1402
Anilin	184	106·4	14	1563	1315
Mesitylen	164	162·4	21	1536	1293
Allyltoluol	162	161·9	21	1536	1297
Propylbenzol	158	161·8	21	1538	1298

[1]) Für gleiche Temperaturen gilt dies nicht, wie sich auf S. 688 zeigen wird.
[2]) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. I, 3. Braunschweig 1893.

	K	MV	n	C_O	C_K
n-Propylalkohol	97·4	81·2	12	1635	1478
n-Butylalkohol	117	101·9	15	1668	1450
Iso-Butylalkohol	108	102·1	15	1656	1472
n-Buttersäure	162·5	108·2	14	1553	1469
Iso-Buttersäure	154·1	108·9	14	1535	1294
n-Heptan	98·4	162·6	23	1612	1415
Iso-Heptan	90·3	162·0	23	1603	1420
n-Hexan	69	140	20	1571	1429
Diisopropyl	58	136·5	22	1589	1465
Dipropyläther	91	150·9	21	1571	1392
Dipropylanilin	245	243·1	32	1671	1316
n-Oktan	125·5	186·3	26	1639	1396
n-Butylalkohol	108	102·1	15	1579	1469
Diäthylamin	55	109·0	16	1592	1468
Butylamin	65	97·7	16	1638	1507
Propylenglycol	189	85·2	13	1808	1526
Propionaldehyd	49	75·4	10	1436	1326
m-Kresol	206	123·2	16	1557	1299
o-Xylol	141	138·5	18	1517	1299
m- „	138	139·8	18	1497	1287
p- „	138	140·2	18	1495	1284
o-Kresol	191	121·5	16	1445	1317
Methylpropyläther	38·9	105·1	15	1518	1428

Wie man sieht, schwanken die Zahlen C für die verschiedenen Stoffe innerhalb ziemlich enger Grenzen. Die Schwankungen von C beim Siedepunkte sind etwas geringer als die beim Nullpunkt, sie liegen zwischen 1284 für *p*-Xylol und 1526 für Propylenglycol; sie betragen im allgemeinen nicht mehr als 5% vom Mittelwert 1380.

Sobald jedoch andere Atome als C, H und O in der Molekel vorhanden sind, ändert sich die Konzentration ganz erheblich.

Es seien dafür einige Chlorderivate angeführt.

Äthylidenchlorid	59	88·9	8	966·3	890
Äthylenchlorid	83	85·3	8	1035	938
Chlortoluol	160	134·9	15	—	1112
Benzylchlorid	175	133·5	15	—	1124
Chloroform	—	84·5	5	641	592
Kohlenstofftetrachlorid	—	103·7	5	531	482

Das Eintreten von Chloratomen verringert also die Konzentration bedeutend, so dass wir beim Kohlenstofftetrachlorid nur etwa noch den dritten Teil des bei den Estern gefundenen Wertes haben.

Betrachten wir dagegen die MV in den beiden obigen Tabellen, so ist irgendwelche in die Augen fallende Sonderstellung einzelner Stoffgruppen nicht zu erkennen. Ausserdem bietet der Begriff der Atom-

konzentration noch den Vorteil, dass er eine einfache anschauliche Bedeutung besitzt und von der Frage nach der Assoziation eines Stoffes nicht berührt wird. Denn da C durch Division der Zahl der in der Molekel enthaltenen Atome durch das Molekularvolumen erhalten wird, so hebt sich ein etwa vorhandener Assoziationsfaktor x weg, weil er die Zahl der Atome wie das Molekularvolumen, das Produkt aus $M.x$ und $\frac{1}{d}$, betrifft.

Wärmeausdehnung und Kompressibilität.

Die Atomkonzentration lässt einen deutlichen Zusammenhang mit den Volumänderungen unter dem Einfluss von Temperatur und Druck erkennen. In der folgenden Tabelle sind solche Stoffe zusammengestellt, für die die betreffenden Grössen zu beschaffen waren. Für die Kompressibilität liegen leider einheitliche Ergebnisse für eine grössere Anzahl von Stoffen nicht vor. Ich habe versucht, aus den in den Tabellen von Börnstein-Landolt zusammengestellten Werten, die sich sowohl auf verschiedene Temperatur wie auf verschiedene Druckintervalle beziehen, durch Interpolation ein einigermassen vergleichbares Material zu erhalten. Da eine Interpolation auf gleiche Drucke in vielen Fällen kaum möglich war, so sind die Zahlen nur bis auf einige Prozent vergleichbar. Für die Ausdehnungskoeffizienten α steht auch nur wenig einheitliches Material zur Verfügung, so dass nur für wenig Stoffe alle in Betracht kommenden Grössen gleichzeitig vorhanden sind. Der Kompressibilitätskoeffizient ist mit β bezeichnet, die Atomkonzentration bei der besonders angegebenen Temperatur mit C, die beim Siedepunkt mit C_K. Da, wie wir bereits gesehen haben, besonders die letzteren Zahlen ein charakteristisches Verhalten zeigen, werden wir sie in folgender Tabelle (S. 688) allein zum Vergleich heranziehen.

Da insbesondere die Vergleichbarkeit der Kompressibilitätskoeffizienten nicht sehr sicher ist, so können nur aus den extremen Werten oder aus dem Verhalten ganzer Reihen sichere Schlüsse gezogen werden. So schwanken die Kompressibilitätskoeffizienten der Ester sehr wenig. Dieselbe Tatsache ergibt sich für die Atomkonzentration C_K. Wenn ein Zusammenhang zwischen beiden Grössen besteht, so lässt sich vermuten, dass die Kompressibilität mit wachsender Atomkonzentration abnimmt. Die Konzentration wächst aber mit steigendem Druck, also müsste auch die Kompressibilität mit steigendem Druck abnehmen, was tatsächlich der Fall ist. Ferner steht hiermit im Einklang, dass die Kompressibilität mit wachsender Temperatur zunimmt und die Konzentration abnimmt.

	$\alpha . 10^5$	$\beta . 10^6$	C bei t_1^0		C_K
Essigsaures Methyl	135	118	1315	25°	1321
„ Äthyl	137	123	1375	25	1315
Buttersaures Methyl	—	102	1489	25	1337
„ Äthyl	—	105	1539	25	1326
„ Butyl	—	103	1518	0	1293
„ Amyl	—	97	—	—	1323
Valeriansaures Methyl	—	103	1569	0	1340
„ Äthyl	—	107	1785	0	1340
„ Butyl	—	103	2253	0	1323
„ Amyl	—	98	2492	0	1314
Pentan	159	342	1478	17	1450
Hexan	—	159	1507	18	1429
Heptan	122	134	1599	17	1415
Oktan	112	121	1639	0	1396
Hexadekan	—	75	1712	18	1594
Äther	163	189	1435	25	1422
Aceton	—	133	1463	0	1295
Benzol	124	96	1344	25	1251
Toluol	109	99	1402	25	1272
Methylalkohol	122	123	1479	25	1406
Äthylalkohol	110	138	1532	25	1446
Propylalkohol	—	121	1609	25	1477
Isobutylalkohol	—	126	1621	25	1472
Amylalkohol	93	117	1668	20	1468
Äthylbromid	—	124	459	25	—
Schwefelkohlenstoff	121	93	496	25	—
Chloroform	126	136	641	25	592
Tetrachlorkohlenstoff	—	96	531	25	482
Wasser	18	49	1662	25	1598
Glycerin	50	27	1925	15	—

Auch der Verlauf in homologen Reihen entspricht diesen Vorstellungen. Je höher man in einer Reihe hinaufgeht, um so weniger ändert sich die Konzentration; wie man aus der Tabelle sieht, ändern sich auch die Konzentrationen immer weniger. Deutlich ist der Zusammenhang bei Wasser und Glycerin. Beide haben eine hohe Konzentration und einen kleinen Kompressibilitätskoeffizienten, Glycerin hat die beiden extremsten Werte.

Fast genau so wie bei der Kompressibilität liegen die Verhältnisse bei der Wärmeausdehnung, und das oben Gesagte kann fast unverändert auf den Ausdehnungskoeffizienten α übertragen werden. Insbesondere liegen die extremen Werte der Kompressibilität und der Ausdehnung immer mit den extremen Werten der Atomkonzentration zusammen und in homologen Reihen ist der Verlauf meist gleichsinnig.

Die Volumänderung bei der Bildung flüssiger Gemische und die Eigenschaften der Komponenten.

Nachdem wir die Volumänderungen unter dem Einfluss von Temperatur und Druck verfolgt haben, wenden wir uns den Volumänderungen beim Mischen zweier Flüssigkeiten zu, welche Gegenstand der experimentellen Untersuchungen waren. Hier haben wir es mit Volumänderungen zu tun, die bei konstantem äusserem Druck und konstanter Temperatur erfolgen. Der oben bereits erwähnte empirisch gefundene Zusammenhang zwischen diesen Volumänderungen und dem Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten ist folgender: Ist der Ausdehnungskoeffizient der Komponente mit der grösseren Dichte grösser als der der anderen Komponente, so tritt Dilatation ein, ist er kleiner, Kontraktion. Sind die Ausdehnungskoeffizienten der beiden Stoffe gleich, so tritt keine Volumänderung ein. Wir haben also folgende Möglichkeiten für ein Gemisch von zwei Flüssigkeiten mit dem Ausdehnungskoeffizienten α_1 und α_2 und mit verschiedenen Dichten, dargestellt in einer Tabelle:

	Stoff mit grösserer		kleinerer Dichte	Volumänderung
I.	α_1	grösser als	α_2	Dilatation
II.	α_1	kleiner als	α_2	Kontraktion
III.	α_1	gleich	α_2	keine

In den folgenden Tabellen ist das vorliegende Zahlenmaterial zusammengestellt. Tabelle I und II entsprechen den beiden ersten Möglichkeiten. Für den Fall III sind keine Beispiele gegeben, denn dass in diesem Falle keine Volumänderung eintritt, ist bekannt. Man weiss, dass Stoffe, die sich so nahe stehen, dass ihre Ausdehnungskoeffizienten gleich sind, in Mischung ihre Eigenschaften unverändert behalten[1]). Dagegen sind in einer weiteren Tabelle diejenigen Lösungen zusammengestellt, die sich der obigen Gesetzmässigkeit nicht fügen nach den vorliegenden Ergebnissen. Die Ausdehnungskoeffizienten sind grösstenteils dem Lehrbuch der praktischen Physik von F. Kohlrausch (1911) entnommen; sie gelten für 18°.

Die abgeleitete Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten der Mischung und der Volumänderung bewährt sich also in weitem Umfang. Von den Stoffen, die eine Ausnahmestellung einnehmen, zeichnen sich die ersten vier Stoffpaare durch eine so geringe Differenz der Ausdehnungskoeffizienten oder Dichten aus, dass auf Grund dieser Zahlen eine sichere Entscheidung nicht möglich ist. Denn die Angaben über Volumänderung und Ausdehnungskoeffizienten

[1]) Siehe Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig 1907

I. Dilatation.

	$\alpha_1 . 10^5$		$\alpha_2 . 10^5$	Maximale Volumänderung in %
Schwefelkohlenstoff	121	Alkohol	110	+ 1
Äthylacetat	137	Benzol	124	+
Chloroform	126	„	124	+ 0·3
Toluol	109	Terpentin	094	+ 0·2
Schwefelkohlenstoff	121	Toluol	109	+ 0·4
Chloroform	126	Schwefelkohlenstoff	121	+ 0·7
„	126	Alkohol	110	+ 0·6

II. Kontraktion.

Wasser	018	Alkohol	110	— 0·9
Alkohol	110	Äther	163	— 0·9
Anilin	085	Aceton	131	—
Chloroform	126	„	131	— 2·2
Äthyljodid	116	Äthylacetat	137	—
Benzol	124	Äther	163	— 0·6
Nitrobenzol	085	Benzol	124	— 0·1
„	085	Toluol	109	— 0·3
„	085	Äthylacetat	137	— 0·7
Äthylbenzoat	091	Toluol	109	— 0·15
„	071	Äthylbutyrat	130	— 0·1
Glycerin	050	Alkohol	110	— 1·0
Wasser	018	Methylacetat	135	— 1·4
Chloroform	126	Äther	163	— 1·3
Benzol	124	Aceton	131	—

Folgende Gemische nehmen eine Ausnahmestellung ein:

Schwefelkohlenstoff	121	Azeton	121	+
„	121	Benzol	123	+
Essigsäure	107	Anilin	085	—
Benzol	124	Toluol	109	—
Glycerin	050	Wasser	018	— 1·4
Glykol	066	„	018	— 1·2
Aceton	131	Äther	163	+ 1·1

stammen aus verschiedenen Quellen, sie beziehen sich also auf verschiedene Präparate, und meist auch auf etwas verschiedene Temperaturen. Dagegen kann die Ausnahmestellung der letzten drei Gemische nicht durch einen Mangel des Zahlenmaterials erklärt werden, da hier die Volumänderungen sehr gross sind. Bei diesen Gemischen ist folgendes leicht bemerkbar. Die Komponenten des Glycerin-Wasser- und des Glykol-Wassergemisches, welche Kontraktion zeigen, haben die niedrigsten Ausdehnungskoeffizienten, die in den obigen Tabellen vorkommen, und die Komponenten des Aceton-Äthergemisches, das Dilatation zeigt, haben nahezu die höchsten. Ausserdem sind auch chemische Vorgänge

nicht berücksichtigt worden. Es ist also verständlich, dass einige Gemische ein abweichendes Verhalten zeigen. Die Tatsache jedoch, dass die abgeleitete Gesetzmässigkeit in einer so grossen Anzahl von Fällen sich bestätigt, zeigt, dass die Vernachlässigung anderer Faktoren für eine erste Orientierung zulässig ist. Die Vernachlässigungen machen sich erst bemerkbar bei Stoffen, bei denen verschiedene Eigenschaften extreme Werte besitzen.

Eine einheitliche Untersuchung der Volumänderungen von Mischungen und gleichzeitige Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten bei derselben Temperatur dürfte den obigen Zusammenhang noch deutlicher hervortreten lassen, und bei Berücksichtigung der bisher vernachlässigten Grössen dürften auch quantitative Beziehungen aufgedeckt werden. Bereits aus den obigen Tabellen ist ja zu erkennen, dass die Volumänderungen im allgemeinen um so grösser sind, je grösser die Differenzen zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und Dichten der Komponenten sind. Zunächst ist jedoch wichtig, dass man auf Grund der Eigenschaften der Komponenten einer Mischung den Sinn der Volumänderung angeben kann in den weitaus meisten Fällen. Bisher war man sich über die Ursachen, die den Sinn der Volumänderung bestimmen, unklar. Es ist von E. Biron[1]) eine Theorie aufgestellt worden, die unter Einführung spezifischer Konstanzen für jedes einzelne Gemisch den Verlauf der Volumänderung mit der Konzentration der Komponenten zu verfolgen gestattete; ähnliche Theorien sind auch von anderen aufgestellt worden. Bei Erörterung des Molekularzustandes sind geradezu gegensätzliche Vorstellungen zutage getreten. So ist molekulare Assoziation von manchen für Kontraktion[2]), von anderen für Dilatation[3]) als Ursache angesehen worden. Dabei beziehen sich alle diese Theorien immer nur auf einzelne Gemische. Eine Erklärung der Volumänderungen beim Mischen von Flüssigkeiten aus den Eigenschaften der Komponenten ist bisher überhaupt noch nicht versucht worden.

Das Verhalten der Gase steht mit unserer obigen Auffassung vollständig im Einklang. Hier haben wir die einfachsten Verhältnisse. Alle Gase haben, solange sie genügend hoch über dem Siedepunkt sich befinden, gleiche spezifische Wärme und geben beim Mischen keine Wärme-

[1]) Über die Wechselwirkung der Stoffe in Lösungen. Russ. Phys. Chem. J. **41**, 569—586 (1909); **42** [2] 167—188, 188—194 (1910).

[2]) Dolezalek, Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen. Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727—747 (1908).

[3]) van Laar, Über die teilweise Assoziation der Flüssigkeitsmoleküle. Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 1—16 (1899)

tönung. Ferner haben sie die gleichen Ausdehnungskoeffizienten. Entsprechend dem Fall III auf S. 689 geben sie beim Mischen keine Volumänderung.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Dichten normaler Lösungen einer grossen Anzahl flüssiger Stoffe in flüssigen, fester Stoffe in flüssigen und in geringem Umfang auch fester Stoffe in festen bestimmt und unter anderem die von einem Mol des gelösten Stoffes ersetzten Mole des Lösungsmittels berechnet. Es zeigte sich, dass die Zahlen der ersetzten Mole nur dann annähernd gleich sind, wenn die gelösten Stoffe nahe verwandten Stoffgruppen angehören, wie z. B. die Monoderivate des Benzols. Sonst werden verschiedene Mole des Lösungsmittels ersetzt; die betreffenden Zahlen stehen etwa im Verhältnis der Molekularvolumina und dies Verhältnis ist nur wenig abhängig von der Konzentration des gelösten Stoffes und der Natur des Lösungsmittels.

Ferner wurde auch die Löslichkeit einiger fester Stoffe und das Verhalten einiger Lösungen fester Stoffe bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

2. Die mit dem Lösungsvorgang von flüssigen Stoffen in flüssigen verbundenen Volumänderungen sind gering und ein bestimmter Einfluss der Stoffe als Lösungsmittel oder als gelöster Stoff nicht zu erkennen. Bei Lösungen von festen Stoffen in flüssigen sind die meist positiven Volumänderungen grösser; sie sind bisher bei organischen Stoffen niemals untersucht worden. In erster Linie scheinen sie auf die Änderung des Aggregatzustandes zurückzuführen zu sein. Dabei lassen in den meisten Fällen sowohl das Lösungsmittel wie der gelöste Stoff ein charakteristisches Verhalten erkennen.

3. Der Ausdehnungskoeffizient und der Kompressibilitätskoeffizient gehen annähernd parallel mit der mittleren Atomkonzentration, dem reziproken Wert des mittleren Atomvolumens. Diese Grösse bietet auch an sich einiges Interesse; sie dürfte für viele Untersuchungen geeigneter sein als das Molekularvolumen. Für homologe Reihen ist entsprechend dem konstanten Atomvolumen derselben die Atomkonzentration beim Siedepunkt nahezu konstant, und für alle anderen Stoffe, die nur *C*, *H* und *O* enthalten, schwankt sie nur innerhalb ziemlich enger Grenzen.

Es scheint möglich auf Grund der Eigenschaften der Komponenten eines Gemisches, insbesondere auf Grund der Ausdehnungskoeffizienten, zu entscheiden, ob Kontraktion oder Dilatation eintritt. In allen bekannten Fällen von Volumänderung, die darauf untersucht werden konnten, ergab sich eine von der gefundenen Regel abweichende Volumänderung nur bei drei Gemischen, bei denen vermutlich chemische Vorgänge eine Rolle spielen.

Über den Magnetismus von Metallammoniaken.

Von

Ernst Rosenbohm.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 5. 19.)

Im Jahre 1876 machte G. Wiedemann[1]) auf die merkwürdige Erscheinung aufmerksam, dass eine Reihe von ammoniakalischen Verbindungen des Kobalt einen ausgesprochenen Diamagnetismus zeigen, während doch Kobalt selbst und seine normalen Salze recht stark paramagnetisch sind. Ein näheres Eingehen auf diese Anomalie versprach damals keinen Erfolg, weil die theoretischen Ansichten über die Konstitution dieser Verbindungen noch zu wenig geklärt waren. Heute sind wir dank den Wernerschen Arbeiten[2]) darüber aufgeklärt, und da ausser einer Arbeit von E. Feytis[3]) die die magnetische Suszeptibilität einiger weniger komplexer Platin-, Chrom-, und Kobaltsalze bestimmte, keine weiteren Messungen auf diesem Gebiete vorliegen, so riet mir mein verehrter Lehrer Prof. E. Wiedemann, zur magnetischen Untersuchung der Kobaltiake. Die Arbeit ist weit über den ursprünglichen Plan herausgewachsen, da es sich bald als notwendig erwies, auch Metallammoniake mit anderen Zentralatomen als Kobalt zu untersuchen, und zwar wurden die magnetischen Suszeptibilitäten von Ammoniakverbindungen des *Co, Pt, Rh, Ir, Ru, Zn, Ni, Cu, Cr* gemessen.

Herrn Geh. Prof. Dr. E. Wiedemann, der mir die erste Anregung zu dieser Arbeit gab und Herrn Prof. A. Werner, der durch bereitwilliges Überlassen seines reichhaltigen Materiales die vorliegende Arbeit erst ermöglichte, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen. Herr Prof. P. Pfeiffer überliess mir die koordinationsisomeren Kobalt-Chromsalze, Herr Privatdozent Dr. J. Dubsky einige andere Präparate. Beiden Herren bin ich ebenfalls zu danken verpflichtet.

[1]) Über das magnetische Verhalten der chemischen Verbindungen. Dekanatsschrift. Leipzig 1876.

[2]) A. Werner, Neuere Anschauungen in der anorganischen Chemie. 1913.

[3]) Compt. rend. 152, 708 ff.

Die Messungen erfolgten mit einer Cürieschen Torsionswage. Als Eichflüssigkeit diente Leitfähigkeitswasser mit der spezifischen Suszeptibilität: $\chi = -0{\cdot}75 \cdot 10^{-6}$, bezogen auf die Masseneinheit[1]). Bestimmt wurden die spezifischen Suszeptibilitäten der festen Salze bei Zimmertemperatur (16—20°).

An dieser Stelle sei noch aufmerksam gemacht auf eine Schwierigkeit, die aus der Empfindlichkeit der Methode entspringt. Die zu untersuchenden Salze müssen nämlich ausserordentlich rein sein, wenn man brauchbare Werte erhalten will. Bisweilen zeigten Salze, die für chemische Zwecke völlig rein waren, auch noch nach dem Umkristallisieren gänzlich verschiedene Werte, eine Probe etwa war para-, die zweite diamagnetisch. Bei manchen Verbindungen ergab dann eine zwei- oder dreimalige Umkristallisierung brauchbare Resultate, jedoch nicht bei allen.

Um eine möglichst grosse Gewähr für die Reinheit des untersuchten Materiales zu haben, wurden einerseits öfters mehrere Präparate der gleichen Verbindung untersucht, die von verschiedenen Herstellern herrührten, andererseits wurden von jedem Präparate drei verschiedene Proben gemessen und das Salz nur dann als rein angesehen, wenn die drei erhaltenen Werte um höchstens 0·8% voneinander abwichen. Die Genauigkeit des benutzten Eichwertes beträgt etwa 1%, die Fehler der absoluten Werte der angegebenen Suszeptibilitäten sind demnach kleiner als 2%.

Bei den diamagnetischen Salzen lagen die Fehler aus mangelnder Reinheit stets nach der paramagnetischen Richtung hin. Ich glaube daher einige Worte von Feytis (a. a. O.) anzweifeln zu dürfen. Wir haben im ganzen fünf gleiche Verbindungen gemessen. Bei zweien davon finden wir sehr gut übereinstimmende Werte:

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ $\chi \cdot 10^6$: F. $-0{\cdot}38$. R. $-0{\cdot}376$,

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2$ $\chi \cdot 10^6$: F. $-0{\cdot}295$. R. $-0{\cdot}298$.

Bei den anderen Salzen gibt Feytis Werte an, die absolut genommen wesentlich kleiner sind, als die meinen. Da aber unter anderen ich gerade auch bei diesen Salzen die angedeuteten Schwierigkeiten hatte, und da ausserdem zwei der Zahlen von Feytis, nämlich die für Hexamminkobaltijodid und für Dichlorotetramminkobaltichlorid, den von mir gefundenen allgemeinen Gesetzmässigkeiten widersprechen, so glaube ich bei allen drei Salzen meine Angaben für die sicheren halten zu dürfen.

[1]) P. Pascal, Ann. chim. phys. [8] **19**, 5 (1910).

1. Änderung des Magnetismus bei dem Übergange von Hexammin- zu Pentammin-, Tetrammin- und Triamminverbindungen.

A. Bei diamagnetischen Metallammoniaken.

a) Kobalt.

Bei einer magnetischen Untersuchung von Metallammoniaken wird naturgemäss die erste Frage die sein: Wie ändert sich die Suszeptibilität, wenn von den drei ionogenen Gruppen R_3 des Hexammintypus $[CoAm_6]R_3$ nacheinander ein, zwei oder alle drei Säurereste R in die erste Sphäre des Molekülverbandes eintreten und man also die Typenformeln erhält:

$$\left[Co\begin{matrix}(Am)_5\\R\end{matrix}\right]R_2,\quad \left[Co\begin{matrix}(Am)_4\\R_2\end{matrix}\right]R,\text{ und }\left[Co\begin{matrix}(Am)_3\\R_3\end{matrix}\right]?$$

Nach den Messungen von Feytis an den drei Verbindungen: Hexammin-, Chloropentammin-, Dichlorotetrammin-Kobaltichlorid scheint der Diamagnetismus bei den Hexamminsalzen am stärksten zu sein und dann abzunehmen bis zu den Tetramminverbindungen. Meine erste Aufgabe war es daher, festzustellen, ob diese Regel allgemeine Gültigkeit besitzt und ferner, wie sich die Triamminotriazidosalze verhalten.

In allen folgenden Tabellen bedeutet χ die magnetische Suszeptibilität bezogen auf die Masseneinheit und M, das Produkt aus Molekulargewicht und spezifischer Suszeptibilität, den Molarmagnetismus.

Hexamminverbindungen.

			$-\chi \cdot 10^7$	$-M \cdot 10^7$
$[Co(NH_3)_6]$	Cl_3		3·76	1002
„	Br_3		3·22	1291
„	J_3		3·23	1750
„	$(NO_3)_3$		2·58	896
$[Co(en)_3]$ [1])	Cl_3	d [2])	4·54	1569
„	Br_3	d	3·81	1827
„	J_3	d	3·84	2381
„	$(NO_3)_3$	d	3·41	1448
„	$(SCN)_3$	r [2])	4·48	1851
$\left[Co\begin{matrix}(en)_2\\(pn)\end{matrix}\right]$ [1])	Br_3	r	4·20	2068
„	J_3	d	3·85	2440
$[Co(pn)_3]$	Br_3	r	4·34	2262
„	J_3	r	3·91	2589
„	$(NO_3)_3$	l [2])	3·85	1800
„	$(SCN)_3$	r	4·59	2090

[1]) *en*, *pn* bedeuten Äthylen-, bzw. Propylendiamin.

[2]) d und l bedeuten das optisch aktive rechts und links drehende Salz, r das Racemat.

			$-\chi \cdot 10^7$	$-M \cdot 10^7$
$\left[\begin{matrix}NH_3\\Co\,(en)_2\\py\end{matrix}\right]$ [1]	$Cl_2 + H_2O$	cis	4·42	1773
	$Br_2 + H_2O$	cis	4·01	2148
	J_2	cis	3·80	2572
„	$(SCN)_2$	cis	4·43	2078
$[\quad]_2$	$(S_2O_6) + 2H_2O$	cis	4·02	4438
$\left[\begin{matrix}Co\,(en)_2\\py_2\end{matrix}\right]$ [1]	Br_2		4·27	2640
	J_2		4·11	3120
„	$(NO_3)_2$		3·81	2146
	Pentamminverbindungen.			
$\left[\begin{matrix}Co\,(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]$	Cl_2		2·98	747
	$(NO_3)_2$		2·48	738
$\left[\begin{matrix}Co\,(NH_3)_5\\NO_2\end{matrix}\right]$	Cl_2		2·76	720
	$(NO_3)_2$		2·16	679
$\left[\begin{matrix}Co\,(NH_3)_5\\SCN\end{matrix}\right]$	$SO_4 + 2H_2O$		3·07	915
$\left[\begin{matrix}Co\,(NH_3)_5\\OH\end{matrix}\right]$	$(NO_3)_2$		1·97	559
$\left[\begin{matrix}NH_3\\Co\,(en)_2\\Cl\end{matrix}\right]$	Cl_2	l	3·92	1183
	$S_2O_6 + H_2O$	trans	3·82	1496
$\left[\begin{matrix}NH_3\\Co\,(en)_2\\Br\end{matrix}\right]$	Br_2	d	3·44	1500
$\left[\begin{matrix}NH_3\\Co\,(en)_2\\NO_2\end{matrix}\right]$	$S_2O_6 + H_2O$	trans	3·26	1311
	Tetramminverbindungen.			
$\left[\begin{matrix}Co\,(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]$	Cl	trans	2·24	523
	NO_2	trans	1·75	455
$\left[\begin{matrix}Co\,(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]$	Cl	trans	1·29	328
	J	trans	1·74	603
„	NO_2	cis	0·91	312
$[\quad]_2$	SO_4	trans	1·27	678
$\left[\begin{matrix}(NH_3)_4\\Co\;Cl\\NO_2\end{matrix}\right]$	Cl		1·67	406
$\left[\begin{matrix}(NH_3)_4\\Co\;NO_2\\OH\end{matrix}\right]$	NO_3		1·32	333
$\left[\begin{matrix}(NH_3)_4\\Co\;NO_2\\SCN\end{matrix}\right]$	Br		1·71	516
	SCN		2·36	682

[1] *py* bedeutet Pyridin. Die Zusammensetzung obiger Salze ist nicht sicher gestellt.

				$-\chi \cdot 10^7$	$-M \cdot 10^7$
$[Co(NH_3)_4OH_2]$	SO_4			0·59	153
	S_2O_6			1·21	390
$[Co(en)_2Cl_2]$	Cl	cis	r	3·41	974
	NO_3	cis	r	2·87	723
$[Co(en)_2(NO_2)_2]$	Br		d	2·40	842
	NO_3	trans	r	2·07	689
	SCN		d	2·57	845
	$]_2 SO_4$		d	2·23	1423
	ClO_4		d	2·19	813
$[Co(en)_2ClNO_2]$	Cl	cis		2·73	808
	NO_3	trans		2·43	783
$[Co(en)_2ClSCN]$	SCN	trans		4·05	1338
	$]_2 S_2O_6 + H_2O$	cis		3·45	2438
	ClO_4	trans		3·37	1253
$[Co(en)_2OHOH_2]$	Br_2	trans		3·09	1156
	S_2O_6	trans		2·45	915
$[Co(NH_3)_2py_2OHOH_2]$ [1]	S_2O_6			2·43	1427

Triamminverbindungen.

		$+\chi \cdot 10^7$	$+M \cdot 10^7$
$[Co(NH_3)_2(NO_2)_3]$		0·45	111·6
$[Co(NH_3)_3Cl(NO_2)_2]$		0·17	40·4
$[Co(NH_3)_3en(NO_2)_3]$		− 0·27	− 74·0
$[Co(NH_3)_3pn(NO_2)_3]$		− 0·54	− 155·6

Die vorliegenden Messungen zeigen, dass das von Feytis bei der einen Reihe aufgefundene magnetische Verhalten sich bei allen ammoniakalischen Kobaltverbindungen wiederfindet. Der Diamagnetismus ist am grössten bei den Hexamminen, er nimmt ab bei den Pentamminen und noch mehr bei den Tetramminverbindungen. Es ergibt sich ferner,

[1] Konstitution nicht sicher gestellt

dass in dieses Verhalten sich auch die Triammine einreihen, die durchweg einen sehr schwachen Diamagnetismus oder sogar Paramagnetismus zeigen. Man erkennt hieraus deutlich, dass magnetisch die Konstitution des Moleküles eine Hauptrolle spielt. Denn dieses allgemeine Verhalten findet nicht nur statt bei den reinen Amminen, die also nur NH_3 ausser dem Säurereste enthalten, sondern NH_3 kann ganz oder teilweise ersetzt sein durch Äthylen- oder Propylendiamin oder auch durch Pyridin, ohne dass die Gültigkeit der ausgesprochenen Regel dadurch beeinflusst wird.

Hat also, wenn Am eine Base und R einen Säurerest bezeichnet, in einer Übergangsreihe die Verbindung:

$[Co\ Am_6]R_3$	die Suszeptibilität	$-a$,
$\left[Co\begin{matrix}(Am)_5\\R\end{matrix}\right]R_2$	die Suszeptibilität	$-b$,
$\left[Co\begin{matrix}(Am)_4\\R_2\end{matrix}\right]R$	die Suszeptibilität	$-c$,
$\left[Co\begin{matrix}(Am)_3\\R_3\end{matrix}\right]$	die Suszeptibilität	$-d$,

so gilt stets: $a > b > c > d$.

Das gleiche gilt, wenn man statt der Suszeptibilität den Molarmagnetismus zugrunde legt.

Es fragt sich nun, ob diese Regel auch für andere Metallammoniake als die Kobaltiake gültig bleibt.

b) Platin.

Vierwertiges Platin.

			$-\chi \cdot 10^7$	$-M \cdot 10^7$
$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]$	Cl_2		4·07	1649
$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{matrix}\right]$		cis	3·68	1363
$[PtCl_6]K_2$ [1]			3·93	2326

Zweiwertiges Platin.

$[Pt(NH_3)_4]$	SO_4		3·82	1370
„	$(SO_4H)_2 + H_2O$		3·97	1847
$\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\Pt\quad Cl\\P(OC_2H_5)_3\end{matrix}\right]$	Cl		3·66	1722
$\left[Pt\begin{matrix}(en)\\Cl_2\end{matrix}\right]$		cis	3·40	1108
$[PtCl_4]$	K_2		3·72	1543

[1] Feytis a. a. O.

c) Iridium.

			$-\chi \cdot 10^7$	$-M \cdot 10^7$
$[Ir(NH_3)_5 NO_2]$	Cl_2		3·96	1565
	$(NO_2)_2$		3·41	1420
$[Ir(NH_3)_4 Cl_2]$	$Cl + H_2O$		4·10	1506
	J		3·50	1606
[ ]$_2$	$SO_4 + H_2O$		2·96	2302
$[Ir(NH_3)_4 (NO_2)_2]$	Cl		3·09	1200
	$Br + H_2O$		3·26	1470
„	J		2·98	1432
$[Ir(NH_3)_3 (NO_2)_3]$			1·65	630
$[Ir(NO_2)_4 Cl_2]$	Na_2		1·74	899
	K_2		1·97	1112

d) Rhodium.

$[Rh(en)_3]$	$Cl_3 + 2^1/_2 H_2O$	d	6·05	2357
„	$J_3 + {}^1/_2 H_2O$	l	4·47	2968

e) Ruthenium.

$[Ru(NH_3)_4 NO OH_2]$	$Cl_3 + H_2O$	4·85	1582
	Br_3	4·09	1534
$[Ru(NH_3)_4 Cl NO]$	Br_2	2·23	881

f) Zink.

$[Zn(en)_3]$	Cl_2	6·38	2022

Der zuerst beim Kobalt aufgefundene Abfall des Diamagnetismus mit dem Eintritte eines oder mehrerer ionogener Reste in die erste Sphäre des Moleküls ergibt sich hiernach als allgemeine Gesetzmässigkeit für alle untersuchten diamagnetischen Metallammoniake.

Ferner zeigt sich, dass sowohl in bezug auf die Suszeptibilität als auch auf den Molarmagnetismus das zweiwertige Platin schwächer diamagnetisch ist, als das vierwertige[1]). Es scheint ausserdem, dass ähnlich wie bei der Leitfähigkeit[2]) bei den Übergangsreihen von den Hexammino- zu den Hexazidosalzen auch der Magnetismus durch einen Extremwert geht, der bei den Verbindungen ohne ionogenen Säurerest liegt. Wenigstens zeigen die Verbindungen $[Pt(Cl_6)]K_2$ und $[Pt(Cl)_4]K_2$

[1]) Nachträglich finde ich in Übereinstimmung hiermit bei Quartaroli, Gazz. chim. ital. **46** [2] 219ff. (1916) als allgemeine Regel den Satz aufgestellt, dass bei mehrwertigen Metallen die niedrigere Wertigkeitsstufe die stärker magnetische ist

[2]) A. Werner, a. a. O. S. 230ff.

magnetische Werte, die deutlich die der vorhergehenden Glieder überschreiten [1]).

Ein entsprechendes Verhalten findet sich bei den Chromiaken.

B. Bei paramagnetischen Metallammoniaken.

a) Chrom.

Hexammine.

			$+\chi \cdot 10^6$	$+M \cdot 10^6$
$[Cr(NH_3)_6]$	J_3		10·53	5636
„	$(NO_3)_3$		20·42	6952
$[Cr(en)_3]$	$Cl_3 + H_2O$	r	10·31	3490
„	$Br + 3H_2O$	r	11·91	6267
„	$J_3 + H_2O$	r	10·37	6544
„	$(SCN)_3 + H_2O$	r	15·06	6394
$[Cr(pn)_3$	$(SCN)_3$		13·64	6116
$[Cr(OC(NH_2)_2)_6]$	$Cl_3 + H_2O$		11·02	—

Pentammine.

$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]$	Cl_2		25·76	6272

Tetrammine.

$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]$	J	cis	19·74	6280
	$]_2 SO_4$	cis	20·68	10050
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\Br_2\end{matrix}\right]$	Br	cis	13·96	5026
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\(SCN)_2\end{matrix}\right]$	Br	cis	21·98	6952
	NO_3	cis	23·30	6948
	$]_2 SO_4$	cis	19·81	11265
$\left[Cr\begin{matrix}(en)_2\\Cl_2\end{matrix}\right]$	$Cl + H_2O$	cis	21·18	6275
	$Br + H_2O$	cis	18·41	6282
„	NO_3	cis	20·57	6280
„	SCN	cis	20·82	6280
	$]_2 S_2O_6$	cis	19·42	12552
$\left[Cr\begin{matrix}(en)_2\\Br_2\end{matrix}\right]_2$	S_2O_6	cis	15·24	12540
$\left[Cr\begin{matrix}(en)_2\\(SCN)_2\end{matrix}\right]$	Br	cis	17·04	6278
	(NO_3)	cis	17·89	6272
„	SCN	cis	18·12	6275
„	SO_4H	cis	16·31	6286

[1]) Ein sehr gut kristallisiertes Präparat des Erdmannschen Salzes:

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]K$ ergab $\chi \cdot 10^7 = -2{\cdot}35$.

Da aber die vorhandene Substanzmenge nur für eine einzige Messung ausreichte und mehrere andere Präparate sich als unrein erwiesen, auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht zu reinigen waren, so wurde diese Zahl nicht für genügend sicher gehalten, um in die endgültige Tabelle aufgenommen zu werden.

			$+\chi \cdot 10^6$	$+M \cdot 10^6$
$\left[Cr\begin{matrix}(en)_2\\C_2O_4\end{matrix}\right]$	$Br + H_2O$		17·52	6280
	J		16·22	6286
„	NO_3		19·46	6278
„	SCN		19·72	6280
	Triammine.			
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_3\\(SCN)_3\end{matrix}\right]$			22·64	6282
	Diammino-Tetracidoverbindungen.			
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]$	K		17·54	6274
	Hexacidoverbindungen.			
$[Cr(SCN)_6]$	K_3		10·86	5628

Nimmt man an, dass die bei den diamagnetischen Metallammoniaken gefundene Regel auch für die paramagnetischen Salze gilt, so müssten hier die Hexammine den kleinsten, die Triammine den grössesten Paramagnetismus haben. Dies ist, wie die Messungen der Chromiake zeigen, in der Tat der Fall in bezug auf die Suszeptibilität. Z. B. beträgt sie

bei Triäthylen-diamin-Chromirhodanid: $+15{\cdot}06 \cdot 10^{-6}$,
„ Dirhodano-diäthylendiamin-Chromirhodanid: $+18{\cdot}12 \cdot 10^{-6}$,
und „ Trirhodano-triammin-chrom: $+22{\cdot}64 \cdot 10^{-6}$,

woraus die oben aufgestellte Gesetzmässigkeit klar hervorgeht.

Bei den Messungen der Platiniake war darauf hingewiesen worden, dass wahrscheinlich die Verbindungen ohne ionogene Gruppe, wie etwa $\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{matrix}\right]$ oder $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_3\\(SCN)_3\end{matrix}\right]$ für die Magnetisierung einen Extremwert besitzt. Bei den Chromiaken lässt sich dies in der Tat nachweisen. Denn an das obige Beispiel anknüpfend ergibt sich die Suszeptibilität

von Kalium-diammino-tetrarhodano-chromiat zu $17{\cdot}54 \cdot 10^{-6}$
und von Kalium-hexarhodano-chromiat „ $10{\cdot}86 \cdot 10^{-6}$.

Die Triamminverbindung zeigt hier demnach ein ausgesprochenes magnetisches Maximum. Ein anderes Beispiel hierfür findet sich bei den Oxalatosalzen.

			$+\chi \cdot 10^6$	$+M \cdot 10^6$
$\left[\begin{matrix}en\\Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\\C_2O_4\end{matrix}\right]$	$+H_2O$		24·79	6274
$\left[Cr\begin{matrix}(C_2O_4)_2\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]$	$K + 3H_2O$	trans	19·42	6938
$\left[\begin{matrix}(C_2O_4)_2\\Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\end{matrix}\right]$	K_3		18·39	6276
$[Cr(C_2O_4)_3]$	$K_3 + 3H_2O$		14·26	6952

Die Verbindung ohne ionogene Gruppe hat auch hier eine maximale magnetische Suszeptibilität, die um so mehr abnimmt, je mehr ionogene Reste das Salz der Übergangsreihe besitzt.

Eine sehr auffallende Erscheinung zeigt sich bei den Chromiaken — und in der Folge bei allen untersuchten paramagnetischen Metallammoniaken —, wenn man nicht die auf die Masseneinheit bezogene Suszeptibilität, sondern den auf das Molargewicht bezogenen Molarmagnetismus betrachtet. Für diese Grösse gilt im Gegensatz zu den diamagnetischen Metallammoniaken die für die Suszeptibilität aufgestellte Regel nicht mehr, sondern es tritt folgendes ein.

Die Molarmagnetismen nehmen nicht alle beliebigen Werte ein, sie gruppieren sich vielmehr sämtlich — mit alleiniger Ausnahme der racemischen Verbindungen — um wenige, ausgezeichnete Zahlenwerte, von denen sie nur ausserordentlich wenig sich entfernen. So bewegen sich z. B. von den oben angegebenen Molarmagnetismen der Chromiake aus allen Verbindungstypen 19 Werte um die Zahl 6278, und zwar mit sehr genauer Annäherung. Der kleinste Wert unter ihnen beträgt, falls man aus später zu erörternden Gründen (S. 718) von dem Werte 6267 für ein Racemat absieht, 6270, der grösseste 6286, das ist eine Schwankung um — 16 oder noch nicht 0·3%. In analoger Weise lassen sich die übrigen Werte der Molekularmagnetismen um gewisse ausgezeichnete Zahlenwerte gruppieren, mit gleichgeringer Abweichung.

Diese Erscheinung war mir schon beim Abschlusse der experimentellen Arbeit — im März 1915 — aufgefallen, ohne dass ich damals infolge militärischer Einberufung Gelegenheit fand, mich damit näher zu befassen. Beim erneuten Durcharbeiten nach fast vierjähriger Unterbrechung fand sich dann die Erklärung dafür in der Weissschen Magnetonentheorie. Dies wird im 8. Abschnitte ausführlich behandelt werden.

b) Nickel.

		$+\chi \cdot 10^6$	$+M \cdot 10^6$
$Ni(NH_3)_6]$	Br_2	13·89	4452
$[Ni(en)_3]$	$Cl_2 + 2H_2O$	12·87	4450
„	SO_4	13·28	4450
$[Ni(pn)_3]$	$Cl_2 + 2H_2O$	11·46	4447
„	$(SCN)_2$	11·22	4458
$\left[Ni\begin{matrix}en\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]$	$(NO_3)_2$	14·16	4458
	SO_4	13·65	3913
$Ni(NH_3)_4]$	SO_4	13·18	2937
$[Ni(en)_3]$	$(SCN)_2 + H_2O$	9·40	2942

Von besonderem Interesse sind beim Nickel die Verbindungen, bei denen die Säurereste ionogen geworden sind, bevor noch die erste

Sphäre koordinativ abgesättigt ist[1]). Man sieht, dass diese Salze in bezug auf den Molarmagnetismus wesentlich geringer magnetisch sind, als die koordinativ gesättigten Verbindungen.

c) Kupfer.

		$+\chi \cdot 10^6$	$+M \cdot 10^6$
$Cu(NH_3)_4$	$(NO_3)_2$	5·51	1409
„	$SO_4 + H_2O$	5·71	1403
$Cu(en)$[2])	Cl_2	7·24	1409
„	Br_2	4·97	1409
„	$(SCN)_2$	5·89	1411
„	$SO_4 + 2H_2O$	5·53	1414
$\left[Cu \begin{matrix} py_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right]$		4·25	1413

Als Ergebnis dieses ganzen Abschnittes lässt sich demnach folgendes aussprechen:

Bei dem Übergange von Hexamminsalzen zu Verbindungen mit weniger Amminogruppen nimmt der Diamagnetismus — und zwar sowohl die Suszeptibilität wie auch der Molarmagnetismus — mit der Verminderung dieser Gruppen ab, bis zu den Salzen ohne ionogene Gruppe, wo er ein Minimum erreicht und wahrscheinlich bei den Diamminen und noch mehr bei den Hexazidoverbindungen wieder ansteigt.

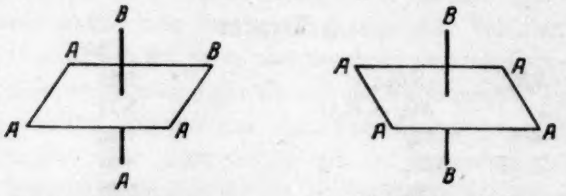
Bei paramagnetischen Metallammoniaken wächst der Magnetismus entsprechend von den Hexamminen bis zu den Salzen ohne ionogene Gruppe an, erreicht dort ein Maximum und nimmt bei dem Eintritte weiterer Säurereste in die erste Sphäre wieder ab bis zu den Hexazidoverbindungen. Dies gilt aber bei den paramagnetischen Verbindungen nur für die Suszeptibilität. In bezug auf den Molarmagnetismus gilt die Regel, dass sich sämtliche numerische Werte ohne Rücksicht auf den Verbindungstypus mit grosser Genauigkeit um einige wenige ausgezeichnete Zahlenwerte gruppieren, deren theoretische Bedeutung aus dem 8. Abschnitte hervorgeht.

2. Magnetismus geometrisch isomerer Verbindungen.

Nimmt man mit Werner[3]) für Verbindungen mit dem Radikale $[MeX_6]$ an, dass die 6 Gruppen eine symmetrische räumliche Verteilung um das Zentralatom *Me* besitzen, ordnet man also diese 6 Gruppen den Ecken eines regelmässigen Tetraeders zu, so ergeben sich für Verbin-

[1]) A. Werner, a. a. O. S. 195.
[2]) Konstitution nicht sicher, a. a. O. S. 196.
[3]) a. a. O. S. 341.

dungen mit dem Radikale $\left[Me\begin{matrix}A_4\\B_2\end{matrix}\right]$ die beiden verschiedenen Lagerungsmöglichkeiten:



Kantenstellung: cis Achsenstellung: trans

Fig. 1.

Daher müssen Verbindungen mit einer derartigen Typenformel in zwei verschiedenen isomeren Formen vorhanden sein. Diese wichtige Forderung der Wernerschen Theorie wurde durch die Erfahrung durchaus bestätigt. Chemisch verhalten sich solche isomere Salze sehr ähnlich, doch unterscheiden sie sich oft charakteristisch durch die Farbe. So ist etwa bei den Dichlorosalzen des *Co* und *Cr* die eine Salzreihe grün (Praseo-), die andere violett (Violeo-Salze).

Es erschien mir wichtig, zu untersuchen, wie sich die cis- und die trans-Form einer Verbindung magnetisch unterscheiden.

Man kennt bisher solche anorganische Raumisomerie beim *Co*, *Pt* und *Cr*. Von allen drei Metallen wurden isomere Verbindungen magnetisch untersucht.

			$-\chi \cdot 10^7$	$-M \cdot 10^7$
Kobalt.				
$\left[\begin{matrix}NH_3\\Co\ (en)_2\\py\end{matrix}\right]$	J_3	cis	3·80	2568
		trans	3·79	
$\left[Co\begin{matrix}(en)_2\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]$	SCN	cis	2·77	914
		trans	2·78	
$\left[\begin{matrix}(en)_2\\Co\ OH\\OH_2\end{matrix}\right]$	$Br_2 + H_2O$	cis	3·09	1156
		trans	3·09	
$\left[\begin{matrix}(en)_2\\Co\ OH\\OH_2\end{matrix}\right]$	S_2O_6	cis	2·44	915
		trans	2·45	
Platin.				
$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{matrix}\right]$		cis	3·68	1366
		trans	3·69	
			$+\chi \cdot 10^6$	$+M \cdot 10^6$
Chrom.				
$\left[Cr\begin{matrix}(en)_2\\Cl_2\end{matrix}\right]$	NO_3	cis	20·57	6280
		trans	20·59	

			$+\chi \cdot 10^6$	$+M \cdot 10^4$
$\left[Cr \begin{matrix}(en)_2 \\ Cl_2\end{matrix}\right]$	SCN	cis	20·82	6280
		trans	20·85	
$\left[Cr \begin{matrix}(en)_2 \\ Br_2\end{matrix}\right]_2$	S_2O_6	cis	15·24	12540
		trans	15·26	
$\left[Cr \begin{matrix}(en)_2 \\ (SCN)_2\end{matrix}\right]$	Br	cis	17·04	6278
		trans	17·05	
„	NO_2	cis	17·89	6272
		trans	17·91	
„	SCN	cis	18·12	6275
		trans	18·10	

Die Messungen ergeben, dass magnetisch die cis- und trans-Form einer Verbindung nicht unterscheidbar ist. Damit erweist sich zugleich die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität als ein sehr empfindliches Mittel zur Prüfung der Reinheit zweier isomerer Salze.

3. Magnetismus spiegelbildisomerer Verbindungen und ihrer Racemate.

Eine andere wichtige Folge der Wernerschen Theorie, die durch die Erfahrung bestätigt wurde, betrifft das Vorhandensein von Verbindungen mit Spiegelbildisomerie [1]).

Aus der Zuordnung der 6 Gruppen einer koordinativ gesättigten Verbindung zu den 6 Oktaederecken, ergeben sich für manche Verbindungen Strukturformeln, die im Verhältnisse von Bild zu Spiegelbild stehen. Dies ist unter anderem der Fall bei den Salzen mit den Radikalen $\left[Me \begin{matrix}(en)_2 \\ B_2\end{matrix}\right]$, wo als zwei verschiedene Formen der cis-Verbindung die Fälle denkbar sind:

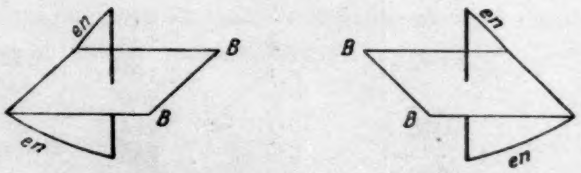


Bild Spiegelbild

Fig. 2.

Für die trans-Form (Axialstellung) ist eine solche Isomerie nicht möglich.

In bezug auf die vorliegende Untersuchung sind hier zwei Fragen zu beantworten: Wirkt Spiegelbildisomerie magnetisch ebenso wie geo-

[1]) A. Werner, a. a. O. S. 360ff.

metrische Isomerie, haben also die d- und l-Form einer aktiven Verbindung den gleichen Magnetismus? Wie verhalten sich ferner die Racemate zu ihrer aktiven Form?

Die Messungen erfolgten an einer Anzahl von *Co*- und einem *Cr*-Salze. d bedeutet die rechtsdrehende, l die linksdrehende, r die racemische Form.

			$-\chi \cdot 10^7$	$-M \cdot 10^7$
$[Co(en)_3]$		d	4·54	1569
„	Cl_3	l	4·54	
„		r	4·90	1691
„		d	3·81	1828
„	Br_3	l	3·82	
„		r	2·51	1202
„		d	3·41	1447
„	$(NO_3)_3$	l	3·40	
„		r	3·00	1275
$\left[\begin{matrix}(NH_3)\\Co\ (en)_2\\Cl\end{matrix}\right]$	Cl_2	l	3·92	1183
		r	3·12	943
$\left[\begin{matrix}(NH_3)\\Co\ (en)_2\\Br\end{matrix}\right]$	Br_2	d	3·44	1502
		l	3·45	
		r cis	3·64	1587
$\left[Co\begin{matrix}(en)_2\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]$	Br	d	2·40	842
		l	2·39	
„		r cis	2·02	709
„		d	2·18	730
„	NO_3	l	2·19	
„		r trans	2·07	689
„		d	2·57	844
„	SCN	l	2·56	
„		r trans	2·78	915
„		r cis	2·77	
„	$[\ ]_2SO_4$	d	1·98	1264
„		l	1·98	
„		d	2·19	813
„	ClO_4	l	2·18	
„		r cis	2·40	889
„	Bromkampfersulfonat	d	3·02	—
„		l	3·02	
			$+\chi \cdot 10^6$	$+M \cdot 10^6$
$[Cr(en)_3]$		d	9·96	6283
„	$J_3 + H_2O$	l	9·95	
		r	10·37	6544

Die Zahlen ergeben, dass die optisch-aktive d- und l-Form den gleichen Magnetismus besitzen. Weder geometrische noch Spiegelbildisomerie lassen sich also magnetisch nachweisen.

Dagegen haben Racemate einen von der aktiven Verbindung verschiedenen Magnetismus. Meistens ist dieser, absolut genommen, kleiner als die Magnetisierung der aktiven Form, jedoch nicht immer. In bezug auf diese Abweichung selbst scheint keine Regelmässigkeit vorzuliegen.

Dieses Ergebnis, sowie die Erscheinung, dass die Molarmagnetismen der racemischen Chromhexamine eine Ausnahme von der Regel bilden, nur gewisse ausgezeichnete Zahlenwerte anzunehmen, könnte als Stütze für die von P. Pfeiffer[1]) ausgesprochene Ansicht angesehen werden, dass man es bei den Racematen mit Molekülverbindungen zu tun hat.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse bei den isomeren Verbindungen, die in diesen beiden und in dem folgenden Abschnitte enthalten sind, für die theoretischen Anschauungen sowohl über den Magnetismus, wie auch über die Verhältnisse im Innern der Atome nicht unwichtig sein dürften.

Noch eine dritte Art von Isomerie bleibt übrig, die im folgenden Abschnitte behandelt werden soll.

4. Magnetismus koordinationsisomerer Verbindungen.

Unter Koordinationsisomerie[2]) versteht man nach Werner Verhältnisse der folgenden Art:

$$[Co(NH_3)_6]\,[Cr(CN_6)] \text{ und } [Cr(NH_3)_6]\,[Co\,CN)_6]$$

oder $[Co(en)_3\ Cr(C_2O_4)_3]$ und $\left[Co\begin{matrix}(en)_2\\C_2O_4\end{matrix}\right]\left[Cr\begin{matrix}en\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right]$.

Es handelt sich demnach hier um Verbindungen, die sich nur durch eine verschiedene Koordination der Gruppen in bezug auf das Zentralatom unterscheiden, nicht aber durch die vorhandenen Gruppen selbst.

Das magnetische Verhalten solcher Salze wird durch die Zahlen der folgenden Tabelle veranschaulicht.

Nr.		$+\chi \cdot 10^6$	$+M \cdot 10^6$
(1)	$[Cr(NH_3)_6]\ [Co(CN)_6]$	17·78	6560
(2)	$[Co(NH_3)_6]\ [Cr(CN)_6]$	17·99	6640
(3)	$[Cr(en)_3]\ [Cr(CN)_6]$	31·60	13920
(4)	$[Cr(en)_3]\ [Co(CN)_6]$	14·64	6550
(5)	$[Co(en)_3]\ [Cr(CN)_6]$	14·81	6640
(6)	$[Cr(pn)_3]\ [Cr(CN)_6]$	28·67	13838
(7)	$[Cr(pn)_3]\ [Co(CN)_6]$	13·43	6560
(8)	$[Co(pn)_3]\ [Cr(CN)_6]$	13·61	6650
(9)	$[Co(pn)_3]\ [Co(CN)_6]$	− 0·332	− 165
(10)	$[Cr\,NH_3)_6]\ [Cr(C_2O_4)_3]$	29·57	13905

[1]) P. Pfeiffer, Berl. Ber. **47**, S. 1580.

[2]) A. Werner, a. a. O. S. 328.

Nr.			$+\chi \cdot 10^6$	$+M \cdot 10^6$
(11)	$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\C_2O_4\end{matrix}\right]\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right]$		29·56	13900
(12)	$[Cr(NH_3)_6]\ [Co(C_2O_4)_3]$		18·80	8970
(13)	$[Co(NH_3)_6]\ [Cr(C_2O_4)_3]$		13·75	6560
(14)	$[Cr(en)_3]\ \ [Cr(C_2O_4)_3]$		25·41	13938
(15)	$\left[Cr\begin{matrix}(en)_2\\C_2O_4\end{matrix}\right]\left[Cr\begin{matrix}en\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right]$		25·39	13910
(16)	$[Cr(en)_3]\ \ [Co(C_2O_4)_3]$		14·41	7970
(17)	$\left[Co\begin{matrix}(en)_2\\C_2O_4\end{matrix}\right]\left[Cr\begin{matrix}en\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right]$		12·02	6660
(18)	$[Co(en)_3]\ \ [Cr(C_2O_4)_3]$		12·00	6650
(19)	$\left[Cr\begin{matrix}(en)_2\\C_2O_4\end{matrix}\right]\left[Co\begin{matrix}en\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right]$		12·17	6790
(20)	$[Cr(pn)_3]\ \ [Co(C_2O_4)_3]$		11·74	7020
(21)	$[Co(pn)_3]\ \ [Cr(C_2O_4)_3]$		10·93	6560
(22)	$\left[Cr\begin{matrix}(en)_2\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]\left[Cr(C_2O_4)_3\right]+8H_2O$		21·08	1409
(23)	$[Cr(en)_3]\ \ [Cr(SCN)_6]$		21·97	13900
(24)	$[Cr(pn)_3]\ \ [Cr(SCN)_6]$		20·63	13930
(25)	$\left[Cr\begin{matrix}(en)_2\\(SCN_2)\end{matrix}\right]_3\left[Cr(SCN)_6\right]$	cis	22·00	27880
(26)	$\left[Cr\begin{matrix}(en)_2\\(SCN_2)\end{matrix}\right]_3\left[Cr(SCN)_6\right]$	trans	22·03	27920

Zur Prüfung der erhaltenen numerischen Werte unterscheiden wir zwei Fälle, je nachdem die Verbindungen gleiche oder verschiedene Zentralatome enthalten.

Bei den Verbindungen mit zwei Chromatomen liegt hier im Grunde nur eine besondere Art von geometrischer Isomerie vor. Es ist daher zu erwarten, dass die Suszeptibilität zweier derartiger koordinationsisomerer Salze für beide die gleiche sein wird. Dies ist in der Tat der Fall, wie die Messungen (10), (11); (14), (15); (25), (26) lehren. Bemerkt sei übrigens, dass die hier angeführten Verbindungen sämtlich bei 100° oder wo dies wegen Zersetzlichkeit nicht angängig war, bei 50° getrocknet wurden. Nur bei der Verbindung (22) war auch dies nicht möglich.

Bei den zwei *Cr* Kerne enthaltenden Salzen zeigt sich ferner die gleiche Erscheinung wie bei den gewöhnlichen paramagnetischen Metallammoniaken. Die Molarmagnetismen bewegen sich sämtlich innerhalb sehr enger Grenzen um gewisse ausgezeichnete Zahlenwerte. Berücksichtigt man, dass die Verbindungen (25) und (26) im ganzen 4 Chromatome enthalten, so sind hier sogar, ausser bei (22), sämtliche Molarmagnetismen einander gleich — vgl. die Werte von (3), (6), (10), (11), (14), (15), (23), (24), (25) und (26).

Für die Bedeutung dieses Umstandes sei wieder auf den Abschnitt 8 verwiesen.

Bei den Verbindungen mit einem *Co*- und einem *Cr*-Atome findet sich diese Erscheinung nur zum Teile wieder. Die Messungen an (1), (4), (7), (13) und (21) einerseits und an (2), (5), (8), (17) und (18) andererseits gruppieren sich ebenfalls, jede Gruppe für sich, um einen bestimmten Zahlenwert für den Molarmagnetismus. Dies ist dagegen nicht der Fall bei den Verbindungen (12), (16), (19) und (20).

Auffallend ist dies besonders bei den Salzen (16) und (19), weil im Gegensatze dazu die genau gleich konstituierten Salze (17) und (18), bei denen nur *Cr* und *Co* die Stellen vertauscht haben, den gleichen Magnetismus zeigen.

Betrachten wir nun rein koordinationsisomere Verbindungen, so geht aus allen Messungen deutlich hervor, dass diese Art Isomerie sich magnetisch anders verhält, als die geometrische und die Spiegelbildisomerie, bei denen die isomeren Verbindungen magnetisch nicht zu unterscheiden waren. Die Suszeptibilitäten in keinem einzigen Paare der isomeren Verbindungen (1) und (2); (4) und (5); (7) und (8); (12) und (13); (16) und (18); (17) und (19); (20) und (21) sind einander gleich. Allerdings sind teilweise die Werte nicht sehr voneinander verschieden, wie bei (17) und (19). Doch treten auch sehr grosse Unterschiede auf: (12) und (13).

Dieser Unterschied der Koordinationsisomerie von den anderen Isomerien im magnetischen Verhalten beruht möglicherweise darauf, dass die beiden Zentralatome in den auftretenden Verbindungstypen magnetisch entgegengesetzt sind, das eine para- das andere diamagnetisch, und er würde vielleicht fortfallen, falls man Verbindungen zu untersuchen hätte, deren Kernatome das gleiche magnetische Vorzeichen besitzen.

5. Magnetischer Einfluss des Zentralatoms.

Die auffallende Erscheinung, dass von den chemisch so nahestehenden Metallen Kobalt und Nickel, das eine diamagnetische, das andere paramagnetische Ammoniakverbindungen bildet, führt dazu, diese Verhältnisse etwas genauer zu betrachten.

Kobalt ist in seinen Salzen zwei und dreiwertig, jedoch sind nur die zweiwertigen beständig, und das gleiche gilt von Nickel. Während aber von den Kobaltiaken nur die mit dreiwertigem Kobalt beständig sind, sind umgekehrt von den Nickeliaken nur die zweiwertigen Verbindungen haltbar.

Da ferner sowohl die normalen zweiwertigen Kobalt- wie diese Nickelsalze paramagnetisch sind, so scheint es, dass magnetische Ano-

malien bei den Metallammoniaken dann auftreten, wenn sie einer Wertigkeitsstufe angehören, die bei den normalen Verbindungen nicht beständig ist. Die folgende Zusammenstellung stützt diese Anschauung.

Kupfer bildet einwertige (diamagnetische) unbeständige und zweiwertige (paramagnetische) beständige Salze. Die zweiwertigen Kupferammoniakverbindungen sind paramagnetisch.

Zink hat zweiwertige normale Salze und Ammoniake, beide diamagnetisch.

Chrom bildet zweiwertige unbeständige und dreiwertige beständige Verbindungen. Seine dreiwertigen Ammoniake sind, wie die normalen dreiwertigen Salze, paramagnetisch.

Die Verhältnisse beim Chrom sind in gewisser Hinsicht umgekehrt wie beim Kobalt. Beide Metalle sind paramagnetisch, beide bilden zwei- und dreiwertige Salze und dreiwertige Ammoniake. Beim Kobalt aber sind die dreiwertigen Salze nicht beständig, die dreiwertigen Kobaltiake daher diamagnetisch, beim Chrom sind diese Salze beständig und die Ammoniake der gleichen Wertigkeitsstufe daher wie die Salze paramagnetisch.

Zusammengefasst: Metallammoniake mit einer Metallvalenz, bei der die normalen Salze beständig sind, besitzen einen Magnetismus von der gleichen Grössenordnung wie diese Salze; Metallammoniake mit einer Metallvalenz, bei der die normalen Salze unbeständig sind, können sogar den entgegengesetzten Magnetismus besitzen wie die normalen Salze.

6. Magnetismus einiger mehrkerniger Metallammoniake.

Es sollen hier noch einige Messungen von Salzen angegeben werden, die sich in die früheren Abschnitte nicht gut einreihen lassen, die aber theoretisch einiges Interesse besitzen.

Diolverbindungen.

		$-\chi \cdot 10^7$
$\left[(NH_3)_4Co \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} Co(NH_3)_4\right]$	$Cl_4 + 4H_2O$	2·23
„	$Br_4 + 4H_2O$	1·19
„	$(SCN)_4$	1·07
$\left[(en)_2Co \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} Co(en)_2\right]$	$Br_4 + 2H_2O$	1·93
„	$(NO_3)_4$	2·64
		$+\chi \cdot 10^6$
$\left[(en)_2Cr \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} Cr(en)_2\right]$	Br_4	15·30
	J_4	12·89
$\left[(C_2O_4)_2Cr \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} Cr(C_2O_4)_2\right]$	Na_4	15·45

Man erkennt, dass sich diese zweikernigen Ammoniake magnetisch durchaus normal verhalten. Erwähnt sei, dass gerade bei diesen Diolverbindungen, die sehr schön kristallisieren, die magnetische Messung oft nicht möglich war, weil die chemische Reinheit den magnetischen Anforderungen nicht genügte.

Dreikernige Chromiake.

		$+\chi \cdot 10^6$
$[Cr_3(OCOH)_7(OH)_2]$	$+5H_2O$	24·80
$[Cr_3(OCOH)_6(OH)_2]$	$Cl+5H_2O$	25·91
	$[\ ]_3S_2O_6+5H_2O$	24·53
	$[\ ]_3SO_4+5H_2O$	23·48

Auch hier treten keine magnetischen Anomalien auf.

Theoretische Ergänzungen.

Die überaus merkwürdige Erscheinung bei den dreiwertigen Kobaltiaken, Diamagnetismus zu zeigen, während Kobalt als Metall sogar ferromagnetisch ist, und ebenso seine normalen Salze starken Paramagnetismus aufweisen, hat theoretisch grosses Interesse.

Folgt man etwa den theoretischen Anschauungen Langevins[1]), so ist zwar der Diamagnetismus an jede Form der Materie gebunden, wird aber meist durch den Paramagnetismus überdeckt, dessen Grösse stets von höherer Ordnung ist. Damit der Diamagnetismus in die Erscheinung tritt, muss das aus den Bahnen der gesamten Elektronen des Moleküles resultierende magnetische Moment verschwinden; und dazu ist offenbar eine innere Symmetrie höherer Ordnung im Molekülbau notwendig. Von diesem Standpunkte aus fällt auf die Ergebnisse des Abschnittes 5 neues Licht. Dort war ausgeführt worden, dass Metallammoniake mit einer Metallvalenz, bei der die normalen Salze beständig sind, diesen Salzen magnetisch gleichwertig sind, dass dies dagegen bei Metallammoniaken, die eine andere Metallwertigkeit als die normalen beständigen Salze besitzen, nicht der Fall ist.

Der Struktur nach sind etwa Kobalti-hexaminchlorid und Chromihexaminchlorid genau gleich gebaut. Man wird aber auch vom rein chemischen Standpunkte aus wohl nichts gegen die Auffassung einwenden können, dass die Kobaltiake eine höhere innere Symmetrie besitzen als die Chromiake, da sie bei einer Metallvalenz beständig sind, wo die normalen Salze es nicht sind.

Langevin kommt auf rein theoretischem Wege ebenfalls zu dem

[1]) Ann. chim. phys. [8] 5, 70ff. (1905).

Schlusse, dass die Valenz — oder die Valenzelektronen — in bezug auf die magnetischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle ausüben werden (S. 125): il en résulte que, dans les molécules magnétiques, un ou tout au plus quelques électrons se distinguent nettement du reste et contribuent seuls à donner les propriétés magnétiques, tandisque tous les électrons coopèrent pour le diamagnétisme simultané. Ce sont peut-être ces mêmes électrons, dispersés à la périphérie du système constituant la molécule, qui jouent aussi un rôle dans les actions chimiques, pour lesquelles nous savons qulintervient un nombre d'électrons égal à valence.

Aus Langevins theoretischen Erwägungen folgt zugleich eine grundsätzliche Verschiedenheit zwischen Dia- und Paramagnetismus.

Wir wenden uns zunächst zu dem ersten.

7. Berechnung der Molarsuszeptibilitäten diamagnetischer Metallammoniake, insbesondere der Kobalt- und Iridiumverbindungen.

In mehreren grundlegenden Arbeiten zeigte Pascal[1]), dass die Molarmagnetismen M diamagnetischer organischer Verbindungen einem Additivitätsgesetze folgen, dass sie sich also aus den Atomsuszeptibilitäten A additiv zusammensetzen unter Hinzutreten einer Korrektionsgrösse l, die positiv, negativ oder Null sein kann und von der Molekülstruktur herrührt; also:

$$M = \Sigma A + l.$$

Der analoge Strukturaufbau der organischen Verbindungen und der Metallammoniake führte hier auf die Frage, ob ein ähnliches Additivitätsgesetz nicht auch für die diamagnetischen Metallammoniake gelten könnte. Ein schwerwiegendes Bedenken machte dabei den Erfolg von vornherein zweifelhaft, das für Pascal, der meist flüssige Verbindungen vor sich hatte, überhaupt nicht in Frage gekommen war, im vorliegenden Falle aber alles in Frage stellen konnte. Die Metallammoniake waren nämlich sämtlich in festem, kristallinischem Zustande untersucht worden, und es war von vornherein zweifelhaft, wie weit der Einfluss der Kristallstruktur auf das magnetische Verhalten von Verbindungen wird vernachlässigt werden können. Man wird daher auch bei den folgenden Untersuchungen nicht die Genauigkeit in der Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten erwarten dürfen, die Pascal erreichte. Immerhin ist auch hier diese Übereinstimmung überraschend gross.

[1]) Ann chim. phys. **19**, [8] (1910); **25**, (1912).

Berechnet man rein additiv aus den unten angegebenen Atomsuszeptibilitäten die Molarmagnetismen der diamagnetischen Metallammoniake, wobei man das metallische Zentralatom unberücksichtigt lässt, da man offenbar seinen Magnetismus in der diesen Verbindungen eigentümlichen Struktur vor der Hand nicht kennt, so zeigt sich zwischen den beobachteten und den berechneten Werten eine Differenz, die bei gleichem Zentralatome für alle Hexamminverbindungen annähernd konstant ist, ebenso für alle Pentammine. Nach dem Vorgange Pascals bei dem gebundenen Sauerstoffe wird man hier z. B. sagen: Kobalt in seinen dreiwertigen Ammoniaken ist sehr schwach magnetisch, und zwar gibt die Grösse l seine Atomsuszeptibilität in dem betreffenden Verbindungstypus an, so dass also der Magnetismus des Kobalt in den Hexamminen $+ 55 . 10^{-6}$, in den Pentamminen $+ 60 . 10^{-6}$, in den Tetramminen $+ 73 . 10^{-6}$ und in den Triamminen $+ 97 . 10^{-6}$ beträgt. Falls diese Auffassung von l zutreffend ist, so würde man, da der Paramagnetismus, also auch l von der Temperatur abhängt, in den Kobaltiaken temperaturabhängige diamagnetische Verbindungen vor sich haben, im Gegensatze zur Theorie (S. 716).

Entsprechendes gilt für die Atomsuszeptibilitäten der anderen Zentralatome.

Der Berechnung liegen die folgenden Pascalschen Werte zugrunde:

	$-M . 10^6$		$-M . 10^6$		$-M . 10^6$
Cl	21	NO_3	19	NH_3	15
Br	32	NO_2	13·6	*en*	49
J	46·5	SO_4	38·5	*pn*	60
		H_2O	13·5		

Bei den Verbindungen, die in optisch aktiver und inaktiver Form vorliegen, zeigt es sich, dass nur die aktiven Verbindungen den berechneten Wert zeigen. Dies spricht wie früher dafür, dass man es, gemäss den Pfeifferschen Anschauungen, bei den Racematen mit Molekülverbindungen zu tun hat.

In den folgenden Tabellen bedeuten wie bisher M die Molekularmagnetismen; D die Differenz zwischen dem berechneten und dem beobachteten Werte.

Kobalt.

Hexamminreihe. $l = + 55 . 10^{-6}$.

		$-M . 10^6$		
		beobachtet	berechnet	D
$[Co(NH_3)_6]$	Cl_3	100	98	− 2
,	Br_3	129	131	+ 2

			$-M \cdot 10^6$ beobachtet	berechnet	D
$[Co(NH_3)_6]$	J_3		175	175	± 0
„	$(NO_3)_3$		90	92	$+2$
$[Co(en)_3]$	Cl_3	d	157	157	± 0
„	Br_3	d	183	183	± 0
„	J_3	d	238	238	± 0
„	$(NO_3)_3$	d	145	145	± 0
$\left[Co\begin{matrix}(en)_2\\pn\end{matrix}\right]$	J_3	d	244	243	-1
$[Co(pn)_3]$	$(NO_3)_3$	l	180	182	$+2$

Pentamminreihe. $l = +60 \cdot 10^{-6}$.

			$-M \cdot 10^6$ beobachtet	berechnet	D
$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]$	Cl_2		75	78	$+3$
„	$(NO_3)_2$		74	74	± 0
$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\NO_3\end{matrix}\right]$	Cl_2		72	70	-2
„	$(NO_3)_2$		68	66	-2
$\left[\begin{matrix}NH_3\\Co(en)_2\\Cl\end{matrix}\right]$	Cl_2	l	118	116	-2
$\left[\begin{matrix}NH_3\\Co(en)_2\\Br\end{matrix}\right]$	Br_2	d	150	149	-1

Tetramminreihe. $l = +73 \cdot 10^{-6}$.

			$-M \cdot 10^6$ beobachtet	berechnet	D
$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]$	Cl		52	50	-2
„	NO_3		46	48	$+2$
$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_3)_2\end{matrix}\right]$	Cl		33	34	$+1$
„	J		60	60	± 0
„	NO_3		31	32	$+1$
„	SO_4		68	67	-1
$\left[\begin{matrix}(NH_3)_4\\Co\ Cl\\NO_2\end{matrix}\right]$	Cl		41	43	$+2$
$\left[Co\begin{matrix}(en)_2\\(NO_3)_2\end{matrix}\right]$	Br	d	84	83	-1
„	NO_3	d	73	70	-3
„	$[\ ]_2\ SO_4$	d	142	143	$+1$
$\left[\begin{matrix}(en)_2\\Co\ Cl\\NO_2\end{matrix}\right]$	Cl		81	80	-1
„	NO_3		78	78	± 0

Triamminreihe. $l = +97 \cdot 10^{-6}$.

		$+M \cdot 10^6$ beobachtet	berechnet	D
$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}\right]$		11	11	± 0
$\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\Co\ \ Cl\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]$		4	4	± 0
$\left[\begin{matrix}NH_3\\Co\ \ en\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]$		-7	-6	-1
$\left[\begin{matrix}NH_3\\Co\ \ pn\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]$		-16	-17	$+1$

Iridium.

Pentamminreihe. $l = -28 \cdot 10^{-6}$.

		$-M \cdot 10^6$ beobachtet	berechnet	D
$\left[Ir\begin{matrix}(NH_3)_5\\NO_2\end{matrix}\right]$	Cl_2	157	157	± 0
„	$(NO_2)_2$	142	142	± 0

Tetramminreihe. $l = -13 \cdot 10^{-6}$.

		$-M \cdot 10^6$ beobachtet	berechnet	D
$\left[Ir\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]$	$Cl + H_2O$	151	150	-1
„	J	161	162	$+1$
„	$[\ ]_2SO_4 + H_2O$	230	230	± 0
$\left[Ir\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]$	Cl	120	120	± 0
„	$Br + H_2O$	147	146	-1
„	J	143	145	$+2$

Triamminreihe. $l = +33 \cdot 10^{-6}$.

$\left[Ir\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}\right]$: $-M \cdot 10^6 = 63$

Hexacidoreihe. $l = +98 \cdot 10^{-6}$.

		$-M \cdot 10^6$ beobachtet	berechnet	D
$\left[Ir\begin{matrix}(NO_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]$	Na_2	90	90	± 0
„	K_2	111	111	± 0

In sämtlichen Verbindungen zeigt sich demnach als Eigenschaft des metallischen Zentralatomes, beim Übergange von den Hexamminen zu den Triamminen Werte der Atomsuszeptibilität nach der Richtung grösseren Paramagnetismus hin anzunehmen. Dies scheint auch für die

Platinverbindungen zu gelten, deren Werte nicht aufgeführt wurden, weil die einzelnen Verbindungsreihen nur durch je ein Salz vertreten sind, wodurch die Bestimmung der entsprechenden *Pt*-Atomsuszeptibilitäten zu unsicher wäre.

8. Das Verhalten der paramagnetischen Metallammoniake zur Weissschen Magnetonentheorie.

Es soll noch geprüft werden, wie sich die in Kristallform untersuchten paramagnetischen Metallammoniake in bezug auf das Weisssche Magneton verhalten.

Weiss legt seinen Anschauungen[1]) die Langevinsche magnetische Theorie zugrunde. Danach kommt im magnetischen Felde jedem Atome Diamagnetismus zu, und zwar ist dieser verknüpft mit einer Bewegungsänderung der Elektronen des Atomes durch das elektrische Feld. Daraus ergibt sich bereits eine wichtige Folgerung. Die Elektronenbewegung im Atominnern erfolgt unbeeinflusst durch die Atombewegung selbst. Infolgedessen ist dieser Diamagnetismus unabhängig von der Temperatur, was auch experimentell häufig bestätigt wurde.

Innerhalb jedes Moleküles sind eine grosse Anzahl von Elektronen vorhanden, die geschlossene Bahnen beschreiben. Zu jeder dieser Bahnen gehört ein gewisser elektrischer Strom (courant particulaire) und demgemäss ein gewisses magnetisches Moment. Für das resultierende Moment der Bahnen sämtlicher Elektronen eines Moleküles sind dann zwei Fälle möglich: Der Wert des resultierenden Momentes ist Null. Dazu ist offenbar eine ganz besondere Symmetrie im Molekülaufbau nötig. Dann ist das Molekül rein diamagnetisch der oben behandelte Fall.

Besteht dagegen ein von Null verschiedenes magnetisches Moment, so hängt die Orientierung der Moleküle gleichzeitig ab vom Magnetfelde und von der thermischen Bewegung. In diesem Falle tritt stets Paramagnetismus auf, weil sich gezeigt hat, dass dieser immer in Werten höherer Grössenordnung auftritt als der Diamagnetismus, der also bei einem von Null verschiedenen resultierenden Momente nie zum Vorscheine kommt, da er vom übergelagerten Paramagnetismus völlig überdeckt wird.

Beim absoluten Nullpunkte der Temperatur fällt ferner jede Störung des Magnetfeldes der Elektronen durch thermische Einflüsse fort, das resultierende Moment erreicht hier also ein Maximum.

Sei dieser Maximalwert, bezogen auf ein Grammol, σ_{m_0}, d. i. die

[1]) Compt. rend. **152**, 79, 87, 367, 680 (1911). Zusammengefasst in Phys. Zeitschr. **12**, 935 ff. (1911).

molare Sättigungsintensität; sei M der Molarmagnetismus, endlich R die Gaskonstante : 83·155 Erg : Grad und T die absolute Temperatur. Dann gilt nach Langevin die Beziehung:

$$M.T = \frac{\sigma_{m_0}^2}{3.R}.$$

Diese Gleichung erlaubt also, aus dem bei einer beliebigen Temperatur T gemessenen Molarmagnetismus M die absolute molare Sättigungsintensität zu bestimmen.

Weiss nimmt weitergehend an, dass bei gewissen Temperaturen die molare Magnetisierung, d. h. das magnetische Moment des Grammmols, sich ändert und zwar unstetig um Beträge, die untereinander in rationalen Verhältnissen stehen. Er findet dann, dass es ein gemeinsames Mass dieser magnetischen Momente bei einer Reihe von Metallen gibt, das er Magneton nennt. Sein numerischer Wert ist 1123·5. Die Langevinsche Formel, die zur Berechnung der Magnetonenzahl einer Verbindung aus ihrem, bei einer absoluten Temperatur T gemessenen Molarmagnetismus M notwendig ist — es ist offenbar $\frac{\sigma_{m_0}}{1123{\cdot}5} = n$, wo n nach der Weissschen Theorie eine ganze Zahl, nämlich die Anzahl der Grammagnetonen, sein muss —, gilt zunächst nur für paramagnetische Gase; sie lässt sich auch ohne Schwierigkeit auf verdünnte paramagnetische Lösungen übertragen. Weiss zeigt an einer grossen Reihe verdünnter Lösungen von Eisen-, Kobalt- und Mangansalzen, dass seine Anschauungen experimentell bestätigt werden, dass also bei diesen Verbindungen sich in der Tat n gleich einer ganzen Zahl ergibt.

Wie weit bei festen paramagnetischen Substanzen der Einfluss der Kristallstruktur auf das magnetische Verhalten vernachlässigt werden kann, lässt sich ohne weiteres nicht sagen. Bei einer Reihe von Verbindungen ist dies jedoch erlaubt. Weiss zeigt das bei einer Reihe von Eisen- und Chromsalzen, die in festem Zustande untersucht eine ganze Zahl von Magnetonen ergeben.

Bei der Untersuchung der paramagnetischen Metallammoniake von *Cr*, *Ni* und *Cu* waren wir auf die merkwürdige Erscheinung gestossen, dass die Molarmagnetismen nicht, wie beim Diamagnetismus, jeden beliebigen Wert annehmen, sondern sich um gewisse ausgezeichnete Zahlenwerte gruppieren.

Wir finden jetzt dafür die theoretische Erklärung.

Da $3.R.T$ eine konstante Grösse ist und demnach const. $\sqrt{M} = \sigma_{m_0}$, so kann, wenn $\frac{\sigma_{m_0}}{1123{\cdot}5}$ stets gleich einer ganzen Zahl n sein soll,

offenbar $\sqrt{M}$ und daher auch M selbst nur gewisse Werte annehmen, die die Zahl 1123·5 als Teiler enthalten, dagegen keine dazwischen liegenden Werte, die sich nicht restlos durch diese Zahl dividieren lassen würden.

So ist z. B. bei $T=(273°+18°)$ für $n=20, \sigma_{m_0}=\sqrt{3RT}.\sqrt{M}=22465$, und $M=6952$; für $n=19$, $\sigma_{m_0}=21350$ und $M=6280$. Zwischen den Werten 6280 und 6952 dürfen demnach, die Richtigkeit der Theorie vorausgesetzt, keine Molarmagnetismen liegen, was in der Tat erfüllt ist.

Die folgenden Tabellen bringen neben M für die einzelnen Verbindungen die Werte für σ_{m_0} und für n; n' ist die ganze Zahl, die dem Werte von n am nächsten liegt.

Die Molarmagnetismen der hier fortgelassenen racemischen Chromhexamminverbindungen fallen nicht unter diese Gesetzmässigkeit, wohl aber im Gegensatze dazu der entsprechende Wert der aktiven Verbindung. Auch hier also tritt wieder die Ausnahmestellung der Racemate deutlich hervor.

			$M.10^6$	σ_{m_0}	n	n'	$n'-n$
$[Cr(NH_3)_6]$	J_3		5636	20227	18·00	18	0·00
„	$(NO_3)_3$		6952	22465	20·00	20	0·00
$[Cr(en)_3]$	J_3+H_2O	d	6283	21356	19·01	19	−0·01
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]$	Cl_2		6272	21338	18·99	19	+0·01
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]$	J		6280	21351	19·00	19	0·00
„	$\frac{1}{2}[\ ]_2SO_4$		5025	19099	17·00	17	0·00
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\Br_2\end{matrix}\right]$	Br		5026	19101	17·00	17	0·00
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\(SCN)_2\end{matrix}\right]$	Br		6952	22465	20·00	20	0·00
„	NO_3		6948	22458	19·99	20	−0·01
„	$\frac{1}{2}[\ ]_2SO_4$		5632	20220	18·00	18	0·00
$\left[Cr\begin{matrix}(en)_2\\Cl_2\end{matrix}\right]$	$Cl+H_2O$		6275	21343	19·00	19	0·00
„	$Br+H_2O$		6282	21354	19·01	19	−0·01
„	NO_3		6280	21351	19·00	19	0·00
„	SCN		6280	21351	19·00	19	0·00
„	$\frac{1}{2}[\ ]_2S_2O_6$		6276	21344	19·00	19	0·00
$\frac{1}{2}\left[Cr\begin{matrix}(en)_2\\Br_2\end{matrix}\right]_2$	S_2O_6		6270	21334	18·99	19	+0·01
$\left[Cr\begin{matrix}(en)_2\\(SCN)_2\end{matrix}\right]$	Br		6278	21348	19·00	19	0·00
„	NO_3		6272	21338	18·99	19	+0·01
„	SCN		6275	21343	19·00	19	0·00
„	SO_4H		6286	21362	19·01	19	−0·01

		$M.10^6$	σ_{m_0}	n	n'	$n'-n$
$\left[Cr\begin{matrix}(en)_2\\C_2O_4\end{matrix}\right]$	$Br+H_2O$	6280	21351	19·00	19	0·00
„	J	6286	21362	19·01	19	−0·01
„	NO_3	6278	21348	19·00	19	0·00
„	SCN	6280	21351	19·00	19	0·00
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_2\end{matrix}\right]$		6282	21354	19·01	19	−0·01
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]$	K	6274	21341	19·00	19	0·00
$\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]$	$Cl+2H_2O$	6282	21354	19·01	19	−0·01
$[Cr(SCN)_6]$	K_3	5628	20213	17·99	18	+0·01
$[Cr(OH_2)_6]$	Cl_3	6278	21348	19·00	19	0·00

Von den Verbindungen des Abschnittes 4 wurden hier nur die Werte der Salze mit zwei *Cr*-Atomen benutzt, da die Genauigkeit der Methode nicht zum sicheren Nachweise der Ganzzahligkeit der Magnetonenzahlen bei den Verbindungen mit zwei verschiedenen Metallatomen (*Cr* und *Co*) ausreicht.

		$M.10^6$	σ_{m_0}	n	n'	$n'-n$
$^1/_2[Cr(en)_3]$	$[Cr(CN)_6]$	6960	22473	20·01	20	−0·01
$^1/_2[Cr(pn)_3]$	$[Cr(CN_6)]$	6919	22412	19·95	20	+0·05
$^1/_2[Cr(NH_3)_6]$	$[Cr(C_2O_4)_3]$	6952	22465	20·00	20	0·00
$^1/_2[Cr(en)_3]$	$[Cr(C_2O_4)_3]$	6969	22492	20·02	20	−0·04
$^1/_2[Cr(en)_3]$	$[Cr(SCN)_6]$	6950	22461	19·99	20	+0·01
$^1/_2[Cr(pn)_3]$	$[Cr(SCN)_6]$	6965	22487	20·01	20	−0·01
$^1/_4\left[Cr\begin{matrix}(en)_2\\(SCN)_2\end{matrix}\right]_2$	cis $\left[Cr(SCN)_6\right]$	6970	22494	20·02	20	−0·02
	trans $\left[Cr(SCN)_6\right]$	6980	22510	20·04	20	−0·04
	Nickel.					
$[Ni(NH_3)_6]$	Br_2	4452	17978	16·00	16	0·00
$[Ni(en)_3]$	Cl_2+2H_2O	4450	17973	16·00	16	0·00
„	SO_4	4450	17973	16·00	16	0·00
$[Ni(pn)_3]$	Cl_2+2H_2O	4447	17967	16·00	16	0·00
„	$(SCN)_2$	4458	17990	16·01	16	−0·01
$\left[Ni\begin{matrix}en\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]$	$(NO_3)_2$	4458	17990	16·01	16	−0·01
„	SO_4	3913	16854	15·01	15	−0·01
$[Ni(NH_3)_4]$	SO_4	2937	14602	13·00	13	0·00
$[Ni(en)_2]$	$(SCN)_2+H_2O$	2942	14615	13·01	13	−0·01
	Kupfer.					
$[Cu(NH_3)_4$	$(NO_3)_2$	1409	10114	9·00	9	0·00
„	SO_4+H_2O	1403	10092	8·98	9	+0·02

		$M \cdot 10^6$	σ_{m_a}	n	n'	$n' - n$
$Cu\,en$[1])	Cl_2	1409	10114	9·00	9	0·00
,	Br_2	1409	10114	9·00	9	0·00
„	$(SCN)_2$	1411	10121	9·01	9	— 0·01
„	$SO_4 + 2\,H_2O$	1414	10131	9·02	9	— 0·02
$\left[Cu \begin{matrix} py_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right]$		1413	10128	9·02	9	— 0·02

Es zeigt sich demnach eine überraschend scharfe Bestätigung für die Forderung der Ganzzahligkeit in den Werten für n.

Bemerkt sei übrigens, dass in den für die Berechnung der Magnetonenzahlen benutzten Werten der Molarmagnetismen ein etwaiger diamagnetischer Einfluss einzelner Atome oder Atomgruppen wie *Cl*, *Br* usw., bzw. SO_4, NO_3 usw. nicht berücksichtigt wurde, wie dies seitens Weiss[2]) geschah. Nach den obigen guten Resultaten erscheint es zweifelhaft, ob das Weisssche Verfahren für die festen Substanzen überhaupt in Anwendung gebracht werden darf. Es wäre ja auch denkbar, dass der magnetische Einfluss der Kristallstruktur die Wirkung der diamagnetischen Atome, die ja gegenüber dem Paramagnetismus nur klein ist, gerade aufhebt oder sie nicht in die Erscheinung treten lässt.

Merkwürdig ist, dass die Magnetonenzahl für Verbindungen des gleichen Typus nicht konstant ist, sondern schwanken kann, z. B. bei den Chromhexamminen und -tetramminen zwischen 17 und 20. Überwiegend tritt freilich bei den einkernigen Chromiaken die Magnetonenzahl 19 auf.

Bei den zweikernigen Chromiaken beträgt sie stets 20, bei den Kupferammoniaken stets 9. Die koordinativ gesättigten Nickelammoniake haben mit einer Ausnahme die Magnetonenzahl 16.

Interessant ist, dass bei den untersuchten koordinativ ungesättigten Nickelverbindungen: Tetramminsulfat und Diäthylendiaminrhodanat die Anzahl der Magnetonen sich wesentlich — von 16 auf 13 — verringert.

Abgesehen hiervon lässt sich nichts Wesentliches über die Bedeutung des Magnetons für die chemischen Verbindungen aussagen.

Die vorliegende Arbeit war im April 1915 experimentell, und in den Abschnitten 1—6 auch im Manuskript zum Drucke fertiggestellt. Meine damalige militärische Einberufung verzögerte bis jetzt die Veröffentlichung. Erst Ende 1918 fand ich wieder Gelegenheit, die Arbeit von neuem vorzunehmen und die beiden letzten Abschnitte hinzuzufügen.

[1]) Konstitution nicht sicher gestellt. Werner, a. a. O. S. 196.

[2]) Physik. Zeitschr. **12** (1911).

Zürich, März 1919. Chemisches Institut der Universität.

Das Verhalten der Fehlingschen Lösung im Licht.

Von

Iwan Bolin und Gunnar Linder.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 5. 19.)

Dass Fehlings Lösung vom Licht zersetzt wird, wusste schon Fehling[1]) selbst. Nachher hat auch Eder[2]) auf dieselbe Tatsache aufmerksam gemacht. Erst Byk[3]) hat aber dieses Verhalten näher untersucht. Das Resultat seiner Untersuchungen war, dass nur die Strahlen, deren Wellenlängen zwischen 350 $\mu\mu$ und 400 $\mu\mu$ lagen, wirksam waren. Ausserdem fand er auch, dass die Lichtempfindlichkeit sich mit der Zusammensetzung der Lösung veränderte. Als die lichtempfindlichste Lösung empfahl er die folgende:

40 g $CuSO_4$ + Wasser bis 200 ccm,
200 g Seignette-Salz + Wasser bis 400 ccm,
50 g $NaOH$ + Wasser bis 500 ccm.

15 ccm der Seignette-Salzlösung wird mit 2·5 ccm $CuSO_4$-Lösung und 10 ccm $NaOH$-Lösung gemischt.

Byks Untersuchungen sind von grösstem Interesse gewesen, als eines der auffallendsten Beispiele der Nichtreversibilität von Grotthus' Satz. Fehlings Lösung hat nämlich ausser einem im Ultraviolett liegenden Absorptionsstreifen einen in Orange. Winter[4]) hat durch die Aufstellung einer besonderen Theorie der photo-chemischen Oxydations-Reduktionsprozessen zu zeigen gesucht, dass Fehlings Lösung keine Ausnahme macht hinsichtlich der Umkehrung von Grotthus' Satz. Im Gegensatz zu Byk, der nur eine Reduktion der Fehlingschen Lösung mit ultraviolettem Licht gefunden hat, glaubt Leighton[5]) gezeigt zu

[1]) Fehling, Lieb. Ann. 72, 106 (1849).
[2]) Eder, Akad. d. Wiss. Wien 92, 344 (1885).
[3]) Byk, Zeitschr. f. physik. Chemie 49, 679 (1904).
[4]) Winter, Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik und Photochemie 9, 229 (1910/11).
[5]) Leighton, The Journal of Physical Chemistry 7, 206 (1903).

haben, dass auch weisses Licht, in der Gegenwart von Hydrochinon, dieselbe reduzieren könne.

Was die Zusammensetzung der Fehlingschen Lösung und die Theorien darüber betrifft, werden wir hier nicht darauf eingehen. Einer von uns wird in einer späteren Abhandlung diese Sache näher behandeln.

Da eine grössere Anzahl Messungen über das Verhalten von Fehlings Lösung im Licht früher nicht gemacht worden sind, haben die Verfasser das Problem von neuem angegriffen, um wenn möglich hierdurch einige neue Gesichtspunkte erhalten zu können, die zur Lösung desselben beitragen könne.

Versuchsanordnung.

Als Lichtquelle wurde eine Bogenlampe mit Kohlenelektroden angewandt. Der Durchmesser der Kathodenkohle war 13 mm, der der Anodenkohle 10 mm. Die Lampe brannte mit einer Stromstärke von 10 Ampère bei einer Spannung von 65 Volt; unter diesen Umständen entsprach das Licht der Lampe ungefähr 1800 Normaleinheiten. Diese Zahl ist ein Mittelwert der Ablesungen für rotes und grünes Licht. Zwei Bogenlampen wurden gebraucht; sie sind mit 1 und 2 bezeichnet.

Als Belichtungsgefässe dienten teils flache Glaskolben aus sehr dünnem Glas, teils eine Kuvette aus Quarz. Die Beschaffenheit der Kuvette geht aus Tabelle 1 hervor. Beim Ausführen der Versuche wurde

Tabelle 1.

	Höhe	Breite	Dicke	Belichtete Fläche	Belichtete Volumen
Quarzkuvette	8·1 cm	5·8 cm	0·5 cm	32·5 qcm	8 ccm
Glaskuvette 1	7·0 „	5·6 „	0·8 „	18·6 „	16 „
Glaskuvette 2	7·5 „	6·1 „	1·0 „	26·2 „	25 „

genau zugesehen, dass immer dieselbe Seite gegen die Lampe gewendet wurde. Um zu verhindern, dass die Temperatur in der belichteten Lösung zu hoch stieg, wurde der Kolben mit fliessendem Wasser gekühlt, und hierdurch konnte die Temperatur während des ganzen Versuches konstant gehalten werden. Der Abstand zwischen dem Kolben und der Lichtquelle war 10 cm.

Versuche.

Die in den Versuchen benutzten Lösungen wurden im Anfange der Versuche zubereitet und zwar in so grosser Menge, dass sie für die ganze Versuchsreihe ausreichten. Die Konzentration der Versuchslösungen war:

1. 500 g krist. Kaliumnatriumtartrat in destilliertem Wasser zu 1000 ccm gelöst.
2. 200 g krist. $CuSO_4$ in destilliertem Wasser zu 1000 ccm gelöst.
3. 200 g $NaOH$ in destilliertem Wasser zu 1000 ccm gelöst.

Das benutzte Wasser war vorher durch Kochen von Luft befreit worden.

Wurden 15 ccm von der Lösung 1, 2·5 ccm von der Lösung 2 und 2·5 ccm von der Lösung 3 genommen und mit 5 ccm Wasser vermischt, so erhielt man eine Lösung von derselben Zusammensetzung, wie diejenige, die Byk[1]) als lichtempfindlichste gefunden hatte. Diese Zusammensetzung wurde auch immer bei den ersten Versuchen angewendet. Die Lösung wurde zuerst in einem Erlenmeyerkolben zubereitet. Von dieser Lösung wurden dann bestimmte Mengen in die Belichtungskuvette gegossen. Die ausgefallene Cu_2O-Menge wurde titrimetrisch nach Bertrand[2]) bestimmt.

Dunkelversuche.

Einige schwarz bemalte Erlenmeyerkolben wurden gleichzeitig mit der Versuchslösung gefüllt und ins Dunkle gestellt. Von hier wurden sie einer nach dem anderen herausgenommen und untersucht. Jeder Kolben enthielt 15 ccm von der Lösung 1, 2·5 ccm von der Lösung 2, 2·5 ccm von der Lösung 3 und 5 ccm destilliertes Wasser.

Noch nach drei Monaten konnte kein Niederschlag von Cu_2O nachgewiesen werden. Wurden dagegen die Lösungen während drei Minuten gekocht, erhielt man einen Niederschlag von Cu_2O, was aus der Tabelle 2 hervorgeht.

Tabelle 2.

Nr.	Tagen	$KMnO_4$	$KMnO_4$
1	96	0·00 ccm	
2	28	0·00 „	
3	28	0·02 „	
4	5		0·15 ccm
5	12		0·46 „
6	19		0·32 „
7	19		0·30 „
8	75		2·60 „
9	75		2·52 „

Die zweite Zeile der Tabelle gibt die Zahl der Tage an, während denen die Lösung im Dunkeln gestanden hat, die dritte Zeile gibt die

[1]) Byk, Loc. cit. S. 721.

[2]) Bertrand, Bull. de la Soc. Chimique **35**, 1287 (1906).

Anzahl ccm von 0·8-norm. $KMnO_4$ an, die zur Bestimmung der Menge Cu_2O, das ohne vorhergehendes Kochen niedergeschlagen war, verbraucht wurde, die vierte Zeile die Anzahl ccm von $KMnO_4$, die nach dem Kochen verbraucht wurde.

Aus der Tabelle geht hervor erstens, dass man bei Lichtversuchen, die nur einige Stunden dauern, keine Rücksicht auf die Dunkelversuche zu nehmen braucht. Ausserdem findet man, dass allmählich mehr und mehr reduzierende Stoffe gebildet werden, die beim Kochen Cu_2O ausreduzieren. Hiervon kommt die bekannte Vorsichtsmassregel, bei Zuckertitrierungen mit Fehlings Lösung immer neu zubereitete Lösungen anzuwenden.

Der Einfluss der Temperatur.

a) Beim Belichten in Glaskuvette.

Die Zusammensetzung der Lösung: Wie bei den Dunkelversuchen.
Das Volumen der Lösung: 25 ccm.
Das Belichtungsgefäss: Glaskuvette 2.
Die Lichtquelle: Lichtbogen 1.
Tabelle 3 gibt das Resultat an.

In der zweiten Spalte findet man die Belichtungszeit in Stunden, in der dritten Spalte die Temperatur der belichteten Lösung, in der vierten Spalte die Anzahl ccm von 0·8-norm. $KMnO_4$, die zur Bestimmung der Menge Cu_2O, das ohne vorhergehendes Kochen niedergeschlagen ist, verbraucht wurden.

Die bei der Belichtung ausgefallene Menge Cu_2O wurde abfiltriert und die zurückbleibende Lösung wurde dann gekocht. Hierbei fiel wieder Cu_2O heraus. In Spalte fünf wird die Anzahl ccm von 0·8-norm. $KMnO_4$ angegeben, die zur Bestimmung dieser Menge Cu_2O nötig sind.

Tabelle 3.

Nr.	Stunden	Temp.	$KMnO_4$ nach Belichtung	$KMnO_4$ nach Kochen
1	3	15°	2·52 ccm	1·00 ccm
2	3	15	2·58 „	1·05 „
3	3	25	2·54 „	1·10 „
4	3	25	2·55 „	1·02 „

b) Bei Belichtung in Quarzkuvette.

Die Zusammensetzung der Lösung: Wie bei den Dunkelversuchen Seite 723.

Das Volumen der Lösung: 8 ccm.

Das Belichtungsgefäss: Quarzkuvette.

Die Lichtquelle: Lichtbogen 1.

Tabelle 4 gibt das Resultat an. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in Tabelle 3.

Tabelle 4.

Nr.	Stunden	Temp.	$KMnO_4$ nach Belichtung
1	3	17·0°	2·88 ccm
2	3	17·0	3·00 „
3	3	27·0	3·58 „
4	3	27·0	3·50 „

Aus den Tabellen 3 und 4 geht hervor, dass bei Belichtung im Glasgefäss der Temperaturkoeffizient gleich 0 ist, während er bei Belichtung im Quarzgefäss ungefähr 1·2 ist. Es wurde daher bei Belichtung im Quarzgefäss sehr genau darauf acht gegeben, dass die Temperatur während des ganzen Versuches konstant blieb.

Variation der Zeit.

a) Belichtung von Fehlings Lösung im Glasgefäss.

Die Zusammensetzung der Lösung: Wie bei den Dunkelversuchen Seite 723.

Das Volumen der Lösung: 16 ccm.

Belichtungsgefäss: Glaskuvette 1.

Lichtquelle: Lichtbogen 1.

Aus Tabelle 5 geht das Verhältnis zwischen niedergeschlagener Menge Cu_2O und Reaktionszeit hervor.

Tabelle 5.

Nr.	Zeit	Temp.	$KMnO_4$
1	1	17°	0·50 ccm
2	1	17	0·48 „
3	2	17	0·90 „
4	2	17	1·05 „
5	2½	17	1·30 „
6	3	17	1·46 „
7	4	17	2·10 „
8	7	17	3·42 „

Die zweite Zeile gibt die Reaktionszeit in Stunden an,
die dritte Zeile die Temperatur,
die vierte Zeile die Anzahl von ccm $KMnO_4$, die zur Bestimmung der Menge Cu_2O, das ohne vorhergehendes Kochen niedergeschlagen ist, verbraucht wurde.

Keine Gasentwicklung wurde beobachtet.

In Fig. 1, die Tabelle 5 graphisch darstellt, drückt die Abszissenachse die Zeit, die Ordinatenachse die Anzahl der verbrauchten ccm $KMnO_4$ aus.

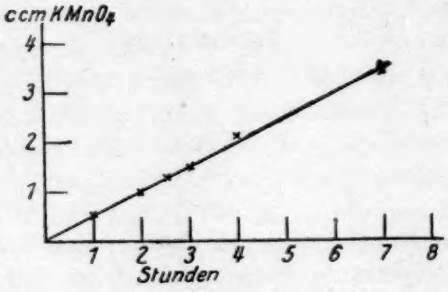


Fig. 1.

Aus der Figur geht hervor, dass die niedergeschlagene Menge Cu_2O annähernd gegen die Zeit proportional ist, d. h. die Reaktion ist von der 0. Ordnung.

b) Belichtung im Quarzgefäss.

Die Zusammensetzung der Lösung: Wie bei den Dunkelversuchen, Seite 723.

Das Volumen der Lösung: 8 ccm.

Belichtungsgefäss: Quarzkuvette.

Lichtquelle: Lichtbogen 1.

Das Resultat ergibt sich aus Tabelle 6 und Fig. 2. Die Bezeichnung ist dieselbe wie in Tabelle 5.

Tabelle 6.

Nr.	Zeit	Temp.	$KMnO_4$ nach Belichtung	$KMnO_4$ nach Kochen
1	1	17°	0·82 ccm	
2	1	17	0·80 „	0·25 ccm
3	2	17	1·70 „	
4	2	17	1·50 „	0·45 „
5	$2^1/_2$	17	2·00 „	
6	3	17	2·88 „	0·40 „
7	3	17	3·00 „	
8	$3^1/_2$	17	4·00 „	
9	4	17	4·98 „	
10	4	16·5	4·90 „	
11	5	17	6·32 „	
12	7	17	8·38 „	

Betrachten wir die Kurve in Fig. 2, so finden wir das eigentümliche Verhältnis, dass die Kurve nach etwa $2^1/_2$ Stunden eine Krümmung nach oben macht. Die niedergeschlagene Cu_2O-Menge ist anfangs proportional mit der Zeit, ganz wie bei der Belichtung im Glasgefäss. Gasentwicklung wurde auch hier nicht beobachtet. Nach 2 Stunden 15 Minuten fingen aber Gasblasen an aufzusteigen, und gleichzeitig wurde die Reaktionsgeschwindigkeit beträchlich vergrössert. Nach etwa 5 Stunden nahm die Geschwindigkeit wieder ab, weil dann der grösste Teil des in der Lösung vorhandenen Kupfers als Cu_2O niedergeschlagen war.

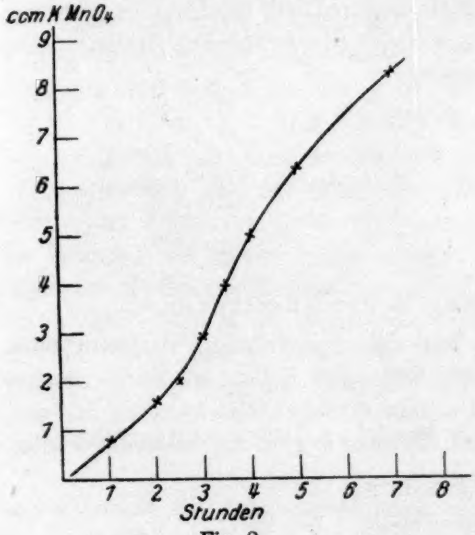


Fig. 2.

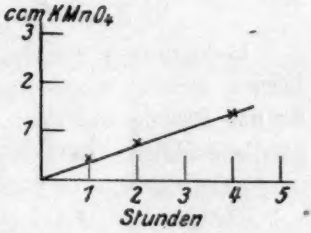


Fig. 3.

Wird während der Belichtung vor die Quarzkuvette eine Glasscheibe gestellt, so bleibt das Verhältnis dasselbe wie bei Belichtung im Glasgefäss. Die Versuchsbedingungen sind übrigens dieselben wie beim vorigen Versuche.

Die Resultate werden in Tabelle 7 angegeben. In der zweiten Reihe findet man die Dicke der vor die Quarzkuvette gestellten Glasscheibe.

Tabelle 7.

Nr.	Dicke	Stunden	Temp.	$KMnO_4$
1	1·49 mm	1	17°	0·44 ccm
2	1·49 „	2	17	0·80 „
3	1·49 „	2	17	0·72
4	1·49 „	4	17	1·40
5	2·27 „	4	17	1·10

Fig. 3 stellt graphisch einen Teil der Tabelle dar.

Das Verhalten der Fehlingschen Lösung nach Belichtung.

a) Nach Belichtung im Glasgefäss.

Die Zusammensetzung der Lösung: Wie bei den Dunkelversuchen, Seite 723.

Das Volumen der Lösung: 16 ccm.

Belichtungsgefäss: Glaskuvette 1.

Lichtquelle: Lichtbogen 1.

Belichtungszeit: 2 Stunden.

Nach Unterbrechung der Belichtung wurde die belichtete Kuvettelösung (mit ausgefallenem Cu_2O) längere Zeit im Dunkeln verwahrt. Hiernach wurde das ausgefallene Cu_2O wie gewöhnlich bestimmt. Das Resultat ist in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8.

Nr.	Temp.	Zeit im Dunkeln	$KMnO_4$
1	17°	0 Stunden	0·97 ccm
2	17	16 „	0·98 „
3	17	18 „	0·90 „

b) Nach Belichtung in der Quarzkuvette.

Bedingungen wie bei a), nur dass das Volumen der belichteten Lösung diesmal 8 ccm war. Nach beendigter Belichtung wurde die belichtete Lösung wie oben im Dunkeln verwahrt, und hiernach die ausgefallene Menge Cu_2O bestimmt. Tabelle 9 gibt die Resultate wieder.

Tabelle 9.

Nr.	Temp.	Belichtungszeit in Stunden	Zeit im Dunkeln	$KMnO_4$
1	17°	2	0	1·50 ccm
2	17	2	15	2·70 „
3	17	2	16	2·65 „
4	17	2	24	2·70
5	17	3	0	3·00 „
6	17	3	15	4·10 „

Die im Versuche Nr. 5 beim Abbrechen der Belichtung vorhandene Gasentwicklung setzte sich auch im Dunkeln fort.

Aus den Versuchen in Tabelle 8 und 9 geht wiederum der grosse Unterschied zwischen Belichtung von Fehlings Lösung im Glas- und Quarzgefäss hervor. Bei Belichtung im Glasgefäss endet die Bildung von Cu_2O gleichzeitig mit dem Aufhören der Belichtung. Im Quarzgefäss dagegen setzt sich die Reduktion auch eine Zeitlang im Dunkeln fort. Die Ausfällung von Cu_2O geht jedoch nicht unbegrenzt weiter,

sondern hört, nachdem eine gewisse Menge ausgefallen ist, auf. Bei einigen Versuchen wurde die ausgefallene Menge Cu_2O abfiltriert, ehe die Lösung ins Dunkle gesetzt wurde. Dann hörte die Gasentwicklung sofort auf und keine neuen Mengen Cu_2O fielen aus.

Das Verhalten der Fehlingschen Lösung beim Kochen.

Wenn man, nach Abfiltrierung des bei Belichtung erhaltenen Cu_2O, die Lösung kocht, so werden neue Mengen Cu_2O ausreduziert. Dieses trifft sowohl bei Belichtung im Glasgefäss wie im Quarzgefäss ein. Bei einem Versuche im Glasgefäss mit Fehlings Lösung von gewöhnlicher Zusammensetzung wurde nach 3 Stunden Belichtung eine ausgefällte Menge Cu_2O erhalten, die 2·48 ccm $KMnO_4$ entsprach. Die Lösung wurde nach Abfiltrierung des Cu_2O gekocht, wobei eine neue Menge Cu_2O ausfiel, 1·00 ccm $KMnO_4$ entsprechend. Weitere Beispiele siehe Tabelle 3 und 6.

Aus diesem geht hervor, dass bei Belichtung sowohl im Glas- wie Quarzgefäss grössere Mengen reduzierende Stoffe gebildet werden, als der ausgefallenen Menge Cu_2O entsprechen. Dagegen sind diese reduzierenden Stoffe nicht dieselben, wenn die Belichtung in Glas, als wenn die Belichtung in Quarz geschehen ist. Im letzten Falle haben sie eine viel grössere reduzierende Kraft, da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur Cu_2O ausreduzieren können (siehe Tabelle 9).

Belichtung von Fehlings Lösung in Gegenwart von Glucose.

Da wir gefunden haben, dass reduzierende Stoffe in der Fehlingschen Lösung bei deren Belichtung gebildet werden, wäre es von Interesse zu erfahren, wie Zusätze von mässig stark reduzierenden Stoffen auf den photochemischen Prozess einwirken werden. Deshalb sind einige Versuche mit Glucose gemacht worden.

Dunkelreaktion.

Eine Serie von Lösungen wurde im kleinen Erlenmeyerkolben zubereitet. Die Kölbchen wurden im Dunkeln aufbewahrt und nacheinander herausgenommen und analysiert. Die Versuche wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen ausgeführt: 18° und 25·8°.

Die Zusammensetzung der Lösung: Wie bei den Dunkelversuchen, nur dass statt 5 ccm destilliertes Wasser 5 ccm $2^1/_2$%-ige Glucoselösung zugesetzt war.

Das Volumen der Lösung: 25 ccm.

Tabelle 10 und 11 geben die Resultate an. Fig. 4 stellt die Tabellen graphisch dar. Man beobachte den grossen Temperaturkoeffizienten.

Tabelle 10.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Stunden	1/4	1/4	1/2	1/2	1	1	2	2	3	3	4	4	6	6
Temp.	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°
ccm $KMnO_4$	0·06	0·08	0·25	0·30	0·81	0·87	1·88	1·92	2·36	2·32	3·30	3·28	4·94	4·90
Mittel	0·07		0·27		0·84		1·90		2·34		3·29		4·92	

Nr.	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Stunden	8	8	16	16	20	20	24	24	28	32	40	41	42
Temp.	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°	18°
ccm $KMnO_4$	6·08	6·02	11·45	11·35	13·80	13·70	15·28	15·20	16·23	17·82	20·10	20·05	19·95
Mittel	6·05		11·40		13·75		15·24						

Tabelle 11.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Stunden	1/2		1		2		3		4		7	8
Temp.	25·8°		25·8°		25·8°		25·8°		25·8°		25·8°	
ccm $KMnO_4$	1·30	1·14	2·70	2·72	5·48	5·20	7·88	7·85	10·10	10·05	15·30	16·75
Mittel	1·22		2·71		5·34		7·86		10·07			

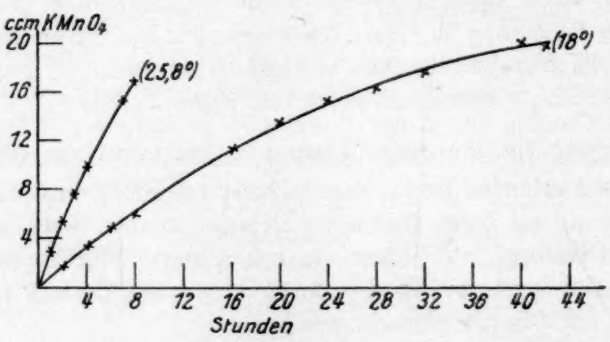


Fig. 4.

Lichtversuche.

Die Zusammenfassung der Lösung: Wie oben.

Das Volumen der Lösung: 8 ccm.

Belichtungsgefäss: Quarzkuvette.

Lichtquelle: Lichtbogen 1.

Temperatur: 17·5°.

Gleichzeitig mit diesen Belichtungsversuchen wurden entsprechende Dunkelversuche ausgeführt, wo die Reduktionswirkungen von Glucose auf die Fehlingsche Lösung im Dunkeln unter im übrigen ganz gleichen Verhältnissen bestimmt wurden. Die Temperatur bei diesen Dunkel-

versuchen wurde $^1/_2$% niedriger gehalten als bei den Lichtversuchen. Die Resultate sind in Tabelle 12 wiedergegeben.

Tabelle 12.

Nr.	Stunden	ccm $KMnO_4$ Lichtreaktion	ccm $KMnO_4$ Dunkelreaktion	Differenz
1	1	1·00	0·25	0·75
2	1	0·96	0·20	0·76
3	2	1·95	0·50	1·45
4	3	2·58	0·66	1·92
5	3	2·60	0·60	2·00
6	$3^1/_2$	3·72	0·72	3·00
7	4	4·38	0·94	3·44
8	5	6·00	1·10	4·90
9	6	7·70	1·30	6·40

Nach 2 Stunden 50 Minuten fängt Gas an sich zu entwickeln, also ein wenig später als ohne Gegenwart von Glucose.

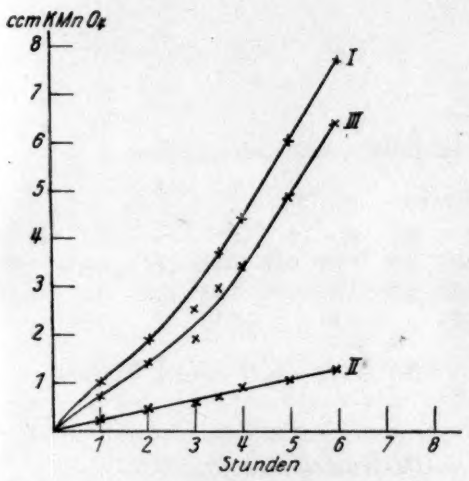


Fig. 5.

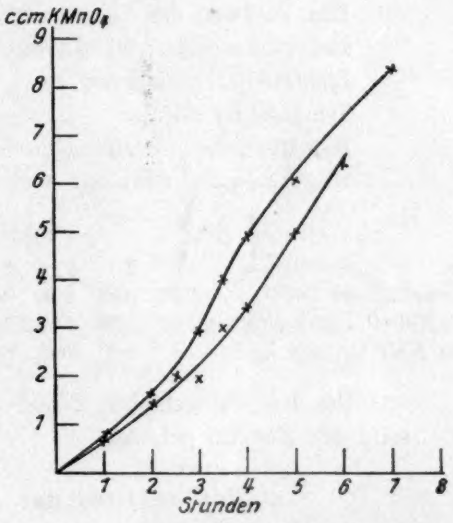


Fig. 6.

Fig. 5 stellt Tabelle 12 graphisch dar. Die Abszissenachse und die Ordinatenachse sind dieselben wie in den vorigen Figuren. Die Kurve I stellt die Lichtversuche dar, die Kurve II die Dunkelversuche. Die Kurve III gibt die Differenz zwischen Kurve I und II an, d. h. die wirkliche Lichtreaktion. In Fig. 6 ist diese Kurve zusammen mit der Kurve aus Fig. 2 eingezeichnet. Diese letzte Kurve stellt den Reaktionsverlauf bei Belichtung ohne Gegenwart von Glucose dar.

Aus der Figur geht hervor, dass Gegenwart von Glucose, anstatt die Ausfällung von Cu_2O zu beschleunigen, dieselbe verzögert. Dieses hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass Glucose einen Teil von den photochemisch wirksamen Strahlen absorbiert, und dass dadurch die Reaktion verzögert wird.

Belichtung von Fehlings Lösung bei veränderter Zusammensetzung.

1. Veränderung der $CuSO_4$-Konzentration.

Rechnet man die Zusammensetzung der vorher angewandten Lösungen in Normalität um, so ergeben sich folgende Werte: 0·96-norm. Seignette-Salz, 0·9-norm. $NaOH$ und 0·06-norm. $CuSO_4$. Die Seignette-Salz- und $NaOH$-Konzentrationen wurden in diesem Versuch konstant gehalten, die $CuSO_4$-Konzentration wurde dagegen variiert.

Die Zusammensetzung der Lösung: 0·96-norm. Seignette-Salz, 0·9-norm. $NaOH$, $CuSO_4$ von verschiedenen Konzentrationen.

Das Volumen der Lösung: 25 ccm.

Belichtungsgefäss: Glaskuvette 2.

Lichtquelle: Lichtbogen 2.

Temperatur: 20°.

Belichtungszeit: 3 Stunden.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 13 wiedergegeben.

Tabelle 13.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Normalität des $CuSO_4$	0·24	0·18	0·12	0·06	0·06	0·03	0·03	0·015	0·015	0·008	0·004
ccm $KMnO_4$ nach Belichtung	1·20	2·16	3·15	2·48	2·60	1·80	1·72	1·32	1·24	0·70	0·40
ccm $KMNO_4$ nach Kochen		1·90	0·42	1·00		0·40		0·10		0·08	

Bei den Versuchen 1, 2 und 3 wird etwas Cu_2O an der Vorderseite der Kuvette gebildet.

2. Veränderung der $NaOH$-Konzentration.

Die Zusammensetzung der Lösung: 0·96-norm. Seignette-Salz, 0·06-norm. $CuSO_4$, $NaOH$ von verschiedenen Konzentrationen.

Das Volumen der Lösung: 25 ccm.

Belichtungsgefäss: Glaskuvette 2.

Lichtquelle: Lichtbogen 2.

Temperatur: 15°.

Belichtungszeit: 3 Stunden.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 14 angegeben. Bei Zusatz von 0·11-norm. $NaOH$ wurde die Lösung neutral.

Tabelle 14.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Normalität des *NaOH*	3·6	2·7	1·8	0·9	0·9	0·45	0·45	0·22	0·22
ccm $KMnO_4$ n. Belicht.	2·12	2·20	2·43	2·52	2·58	1·90	1·90	0·68	0·70
ccm $KMnO_4$ n. Kochen	1·50	0·98	1·33	1·00	1·15			0·22	

Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17
Normalität des *NaOH*	0·11[1])	0·11[1])	0·05	0·05	0·025	0·025	0·00	0·00
ccm $KMnO_4$ n. Belicht.	0·26	0·20	0·38	0·48	0·70	0·70	1·00	0·72
ccm $KMnO_4$ n. Kochen	0·10							

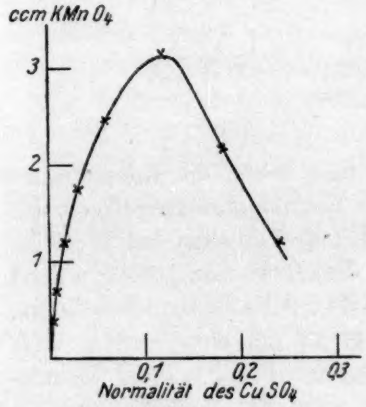


Fig. 7.

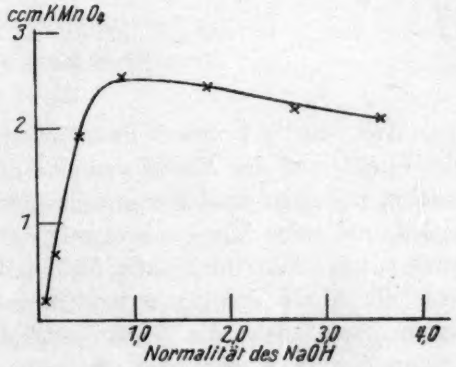


Fig. 8.

3. Variation der Seignette-Salzkonzentration.

Die Zusammensetzung der Lösung: 0·9-norm. *NaOH*, 0·06-norm. $CuSO_4$, Seignette-Salz von verschiedenen Konzentrationen.

Das Volumen der Lösung: 25 ccm.

Belichtungsgefäss: Glaskuvette 2.

Lichtquelle: Lichtbogen 2.

Temperatur: 15°.

Belichtungsdauer: 3 Stunden.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 15 wiedergegeben.

Tabelle 15.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Norm. d. Seignette-Salzes	0·96	0·96	0·72	0·64	0·48	0·48	0·24	0·24	0·12	0·12	0·06
ccm $KMnO_4$ nach Belicht.	2·00	2·00	1·88	2·00	1·80	2·00	0·90	0·98	0·48	0·45	0·20
ccm $KMnO_4$ nach Kochen	0·90	0·90				1·40	1·50	1·55	1·25		

[1]) Die Lösung neutral.

Die Tabellen 13, 14 und 15 sind in den Fig. 7, 8 und 9 graphisch dargestellt. Die Abszissenachse gibt die Normalität der verschiedenen Lösungen, die Ordinatenachse die Anzahl ccm $KMnO_4$ an.

Fig. 9.

Aus Tabelle 7 und 8 findet man, dass, wenn die Konzentration des $CuSO_4$ und des $NaOH$ zunimmt, die Reaktionsgeschwindigkeit erst wächst, um dann wieder abzunehmen. Dieses Verhalten hat Byk bemerkt, und seine Zusammensetzung der Fehlingschen Lösung stimmt auch mit den Konzentrationen, die innerhalb des Maximalgebietes liegen. Was die Kurve der Fig. 9 betrifft, zeigt sie ein abweichendes Aussehen. Zuerst steigt die Geschwindigkeit proportional mit der Konzentration des Seignette-Salzes, um später, wenn das Maximum erreicht ist, konstant zu bleiben. Diese letzte Kurve hat einen für photochemische Reaktionen typischen Verlauf. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt so lange, als durch neue Zusätze mehr photochemisch empfindliche Kupferkomplexe gebildet werden können.

Diskussion.

Eines der Resultate der vorliegenden Untersuchung ist die Verschiedenheit des Reaktionsverlaufes der Zersetzung der Fehlingschen Lösung im Glasgefäss und im Quarzgefäss.

In der folgenden Tabelle ist eine vergleichende Zusammenstellung der verschiedenen Resultate ausgeführt worden.

Bei der Belichtung	
im Glasgefäss:	im Quarzgefäss:
Kein Temperaturkoeffizient.	Temperaturkoeffizient = 1·2.
Keine Gasentwicklung.	Gasentwicklung.
Die Reaktionsgeschwindigkeit proportional mit der Zeit.	Die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit bedeutend gesteigert.
Die Reaktion hört mit der Belichtung auf.	Die Reaktion setzt sich nach der Belichtung fort.

Diese verschiedenen Verläufe werden am einfachsten durch die Annahme erklärt, dass bei der Reaktion in Quarz zu der photochemischen Zersetzung von der Fehlingschen Lösung auch eine gewöhnliche chemische Reaktion kommt. Diese Reaktion wird durch photochemisch gebildete Stoffe verursacht. Hierdurch wird die eigentümlich emporsteigende Biegung der Kurve erklärt. Zu dem photochemisch ausgefällten Cu_2O kommt allmählich, je mehr, desto mehr photochemisch reduzierte Stoffe gebildet werden, auf chemischem Wege ausgefälltes Cu_2O. Das Resultat bleibt, dass die gesamte Menge ausgefallenes Cu_2O allmählich steigt. Bei der Abbrechung der Belichtung fahren die noch anwesenden Mengen von reduzierenden Stoffen eine Zeitlang fort Cu_2O auszufällen. Die Gasentwicklung muss bei der Oxydation von diesen Stoffen entstehen. Zugunsten einer Dunkelreaktion im Quarzgefäss spricht auch der Temperaturkoeffizient.

Der abweichende Reaktionsverlauf im Quarzgefäss könnte darauf beruhen, dass die kurzwelligen Strahlen ($< 350\,\mu\mu$), die von dem Quarzgefäss, aber nicht von dem Glasgefäss, durchgelassen werden, das freie Seignette-Salz in reduzierenden Stoffen zersetzen, die später Cu_2O ausfällen. Dass Weinsäure ohne Zusätze photochemisch zersetzt wird, haben Euler und Ryd[1]) gezeigt bei Belichtung mit einer *Hg*-Lampe. Die Belichtungsverhältnisse waren aber bei unseren Versuchen ganz anders, einerseits bedienten wir uns einer Bogenlampe, andererseits war der Abstand von der Lampe zum Belichtungsgefäss 10 cm, während Euler und Ryd 1 cm hatten. Wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, wurde das freie Seignette-Salz bei uns auch nicht zersetzt.

1. 10 ccm Seignette-Salzlösung wurde $4^1/_2$ Stunden im Quarzgefäss belichtet. Keine Gasentwicklung fand statt, und keine reduzierenden Stoffe wurden gebildet. Auch nicht nach Mischen mit $CuSO_4$ und $NaOH$ und Kochen wird Cu_2O ausreduziert.

2. Derselbe Versuch mit 8 ccm einer Mischung, bereitet aus 15 ccm Seignette-Salzlösung, 5 ccm $NaOH$ und $7^1/_2$ ccm destilliertem Wasser. Keine Zersetzung.

Es muss also das komplex gebundene Seignette-Salz sein, das von den kurzwelligen Strahlen zersetzt wird, und zwar auf eine andere Weise als von langwelligen Strahlen.

Auch die Zersetzung im Glasgefäss ist von zusammengesetzter Natur. Teils wird Cu_2O ausreduziert, teils wird ein reduzierender Stoff gebildet, der erst beim Kochen Cu_2O ausfällen kann.

---

[1]) Euler und Ryd, Biochemische Zeitschr. 51, 97 (1913).

Zusammenfassung.

1. Die Fehlingsche Lösung ist ein Beispiel dafür, dass ein und derselbe Stoff auf verschiedene Weise zersetzt werden kann bei Belichtung mit Strahlen von verschiedenen Wellenlängen.

2. Bei Belichtung der Fehlingschen Lösung mit Licht von Wellenlängen $< 350\,\mu\mu$ tritt eine von der Lichtreaktion verursachte Dunkelreaktion auf, die sich auch nach dem Abbrechen der Belichtung fortsetzt.

Über die Molekularattraktion. IV.

Von

K. K. Järvinen.

(Mit 1 Figur im Text.)

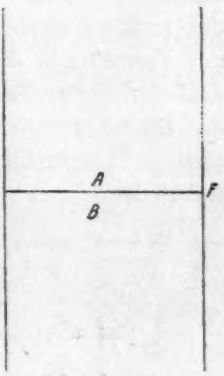
(Eingegangen am 19. 3. 19.)

Geht man von der Annahme der Diskontinuität der Materie aus, so folgt daraus die Notwendigkeit einer Attraktion zwischen den Atomen und Molekülen. Das Attraktionsgesetz für Massen und Elektrizitätsmengen hat die Form

$$m^2 k/r^n, \tag{1}$$

worin $n = 2$ und m die Masse, r ihr Abstand und k die Konstante ist. Es liegt am nächsten, diese Form auch für die Molekularattraktion zu prüfen, wobei aber n grösser als 2 zu nehmen ist, weil es aus der Erfahrung bekannt ist, dass die Anziehung sehr schnell mit wachsendem Abstand abnimmt.

Diese Attraktion verursacht einen gegen das Innere gerichteten Binnendruck p_a, für welchen leicht ein Ausdruck hergeleitet werden kann [1]). Die Figur stellt einen zylindrischen Raum im Innern eines Stoffes dar. Die Atome in den Räumen A und B üben durch ihre Attraktion einen Druck auf die Fläche F aus. Ändert sich das spezifische Volumen des Stoffes im Verhältnis $1 : v$, wobei die Atomabstände im Verhältnis $1 : l$ vergrössert werden, so wird die Attraktion im Verhältnis $1 : l^n = 1 : v^{\frac{n}{3}}$ kleiner [2]). Aber zugleich wird auch die Anzahl der Atome in den Räumen A und B im Verhältnis $1 : l^2$ kleiner. Der Binnendruck nimmt also insgesamt im Verhältnis $1 : l^{n+2} = 1 : v^{\frac{n+2}{3}}$ ab. Also ist der Binnendruck:



[1]) Vgl. J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung.

[2]) Denn l^3 ist gleich v.

$$p_a = \frac{a}{v^{\frac{n+2}{3}}}, \tag{2}$$

wo a eine Konstante ist.

Die gegen den Binnendruck geleistete Arbeit bei einer kleinen Ausdehnung dv ist:

$$p_a \,.\, dv = \frac{a\,dv}{v^{\frac{n+2}{3}}},$$

wovon man durch Integrieren bekommt:

$$\int p_a \,.\, dv = \int \frac{a\,dv}{v^{\frac{n+2}{3}}} = -\frac{3a}{(n-1)\,v^{\frac{n-1}{3}}}.$$

Die innere molare Verdampfungswärme W_i erhält man, wenn man die Arbeit bei der Ausdehnung vom Flüssigkeitsvolumen zum Dampfvolumen durch Integrieren zwischen diesen Grenzen berechnet. Wenn das Dampfvolumen verhältnismässig gross ist, so kann das entsprechende Glied vernachlässigt werden und man bekommt:

$$W_i = \frac{3a}{(n-1)\,v^{\frac{n-1}{3}}}, \tag{3}$$

worin v das Molarvolumen der Flüssigkeit ist.

Die spezifische Wärme kann auch leicht berechnet werden. Beschränken wir uns erst auf einatomige Stoffe, so wissen wir, dass von der molaren spezifischen Wärme C ein Teil $C_k = 2{\cdot}981$ kal. pro Mol zur Vermehrung der fortschreitenden Bewegung der Atome dient und dass der übrige Teil $C_a = C - 2{\cdot}981$ ausschliesslich zur Überwindung des Binnendruckes bei der Ausdehnung verbraucht wird. Die bei der kleinen Temperaturerhöhung dt erfolgende Ausdehnung dv geleistete Arbeit ist:

$$C_a = p_a \cdot \frac{dv}{dt} = \frac{a}{v^{\frac{n+2}{3}}} \cdot \frac{dv}{dt} = \frac{a}{v^{\frac{n-1}{3}}} \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt}.$$

$\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt}$ ist aber der Volumausdehnungskoeffizient α, und es ist also:

$$C_a = \frac{a \,.\, \alpha}{v^{\frac{n-1}{3}}} = K \,.\, \alpha \,.\, s^{\frac{n-1}{3}}, \tag{4}$$

worin K = Konstante, v = Molarvolumen, s = Dichte ist.

Aus (3) und (4) bekommt man:

$$a = \frac{n-1}{3} \cdot W_i \cdot v^{\frac{n-1}{3}} = \frac{C_a \cdot v^{\frac{n-1}{3}}}{\alpha} \qquad (5)$$

und:

$$\frac{C_a}{\alpha \cdot W_i} = \frac{n-1}{3}. \qquad (6)$$

Diese Gleichung enthält nur bestimmbare Werte und kann also an der Erfahrung geprüft werden. Dieses habe ich auch in meinen früheren Abhandlungen[1]) getan und für n den wahrscheinlichsten Wert 5 gefunden. Der Wert der Konstante $\frac{n-1}{3}$ wird dabei $\frac{4}{3} = 1{\cdot}333$. Ich hatte früher durch eine andere kompliziertere Rechnungsweise den etwas niedrigeren und unsichereren Wert 1·29 gefunden.

Nach der Gleichung (4) kann das Verhältnis der spezifischen Wärmen berechnet werden. Wenn wir annehmen, dass das Attraktionszentrum im Mittelpunkt der Atome sitzt, so gelten die Gleichungen nur für einatomige Stoffe, der bei vielatomigen Molekülen, wo dasselbe nicht mehr im Mittelpunkt anzunehmen ist, müssen die Gleichungen eine etwas andere modifizierte Form haben. Die Gleichung kann also nur an einatomigen Stoffen, z. B. Quecksilber, geprüft werden. Nach den Tabellen von Landolt-B.-R. 4 A., wovon alle folgenden Angaben stammen, ist bei 0° nach Winkelmann $C = 200{\cdot}6 \times 0{\cdot}03336 = 6{\cdot}692$, und also $C_a = 6{\cdot}692 - 2{\cdot}981 = 3{\cdot}711$. Bei 100° ist $C_a = 3{\cdot}572$, und also das Verhältnis 100°/0° 0·963. Die Formel $C_a = K\alpha \cdot 5^{4/3}$ gibt:

$$\frac{K \cdot 13{\cdot}35^{4/3} \cdot 1{\cdot}797 \cdot 10^{-4}}{K \cdot 13{\cdot}60^{4/3} \cdot 1{\cdot}816 \cdot 10^{-4}} = 0{\cdot}966.$$

Auf diese Weise ist die folgende Tabelle, welche die Verhältnisse von C_a bei der betreffenden Temperatur und 0° enthält, berechnet worden.

Tabelle 1.

Temperatur	Nach der Theorie, wenn $n =$			*Winkelmann*	*Naccari*	*Milthaler*	*Bornes u. Cooke*
	4	5	6				
0°	1·000	1·000	1·000	1·000	1·000	1·000	1·000
100	0·972	0·966	0·960	0·963	0·971	0·950	0·962
200	0·953	0·941	0·930	—	0·945	0·901	—
250	0·949	0·935	0·920	—	0·933	—	—

Die Milthalerschen Daten deuten auf einen Wert von zirka 7, aber die übrigen stimmen gut miteinander überein und geben den wahr-

[1]) Über die Molekularattraktion I und II in der Zeitschr. f. physik. Chemie 82, 541 (1914).

scheinlichsten Wert $n = 5$. Das Mittel für 100° ist nämlich 0·965 statt 0·966 und die Werte von Naccari für höhere Temperaturen stimmen für 5 sehr gut.

Die Gleichung (6) gibt für W_i bei 0° den folgenden Wert, wenn für c der Mittelwert 0·03341 benutzt wird:

$$W_i = \frac{3}{n-1} \cdot \frac{200{\cdot}6 \,.\, 0{\cdot}03341 - 2{\cdot}981}{1{\cdot}816 \,.\, 10^{-4}}.$$

	Bei 0°	Bei 360°	
n	W_i	W_i	W_l
4	20500	19210	20470
5	15370	14090	15350
6	12300	11040	12300

Nach der Gleichung (3) sind die W_i proportional $\frac{1}{v^{\frac{n-1}{3}}} = S^{\frac{n-1}{3}}$,

woraus man die obigen W_i für 360° erhält und daraus $W_l = W_i + 1{\cdot}99 \,.\, T$. Der experimentelle Wert von Kurbatow ist $W_l = 13600$ bei 360°. Dieser Wert liegt in der Mitte zwischen den Werten 12300 und 15350 und würde auf $n = 5{\cdot}5$ deuten. Indes ist der Wert wahrscheinlich zu niedrig, denn berechnet man W_l aus den Sättigungsdrucken Tabelle 112 c nach der thermodynamischen Formel:

$$W_l = T \frac{dp}{dt}(v - v_0),$$

so erhält man durchgehend höhere Werte, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, und würde dieses bedeuten, dass $n = 5$ ist, wenn n eine ganze Zahl ist.

Tabelle 2.

Temperatur =	360°		200°		100°	
Nach	$\frac{dp}{dT}$	W_l	$\frac{dp}{dT}$	W_l	$\frac{dp}{dT}$	W_l
Regnault	14·51	14490	0·570	12750	0·0274	10180
Hertz	—	—	0·590	14380	0·0152	14750
Laby	14·32	14160	—	—	—	—
Ramsay u. Young	13·60	13810	0·5612	14680	0·0138	14140
Smith u. Menzies	14·44	14330	—	—	—	—
Young	14·08	13950	0·556	14710	—	—
Gebhardt	—	—	0·53	13320	—	—

Die Konstante a kann aus der Gleichung (5) in absoluten Einheiten berechnet werden. Will man a in Atmosphären bestimmt haben, wenn W_i und C_a wie gewöhnlich in Kalorien angegeben sind, so muss mit

dem Werte einer Kalorie in absoluten Einheiten $4{\cdot}183 \times 10^7$ multipliziert und mit dem Werte einer Atmosphäre in A. E. $1{\cdot}013 \cdot 10^6$ dividiert werden, also mit 41·30 multipliziert werden, und man bekommt, wenn $n = 5$ ist:

$$a = 55{\cdot}06 \cdot W_i \cdot v^{4/3} = \frac{41{\cdot}30 \cdot C_a \cdot v^{4/3}}{\alpha}. \tag{7}$$

Früher habe ich auf andere Weise diese Formel erhalten, aber statt 55·06 den weniger sicheren Wert 53·4 erhalten.

Die obigen Formeln gelten für einatomige Stoffe. Für vielatomige Stoffe müssen sie eine etwas andere Form erhalten, weil hier nicht mehr das Attraktionszentrum sich im Mittelpunkt des Moleküls befindet, sondern zerstreut in den Mittelpunkten der Atome, welche im Molekül wie zu einem Kugelhaufen zusammengeballt gedacht werden können. Bei der Berührung der Moleküle ist dabei die Anziehungskraft grösser, als wenn das Zentrum im Mittelpunkt wäre, und zwar nach meiner Abhandlung[1]) $(n-1)$ mal grösser. Mit wachsender Entfernung wird der Unterschied immer kleiner. Ich fand für die Molekularattraktion die folgende Formel, die indes nicht ganz streng ist:

$$F = \frac{m^2 k}{(r - \beta r_0)^n} = \frac{m^2 k}{(v^{1/3} - \beta v^{1/3})^n}, \tag{8}$$

wo r_0 der kleinste Abstand und v_0 das kleinste Volumen, also z. B. extrapoliert aus der Wärmeausdehnung auf $0^0\,A$ bedeutet und $\beta = 0{\cdot}242$ ist, wenn $n = 5$ ist. Daraus bekommt man, wie oben:

$$p_a = \frac{a}{v^{2/3}(v^{1/3} - \beta v_0^{1/3})^n}. \tag{9}$$

Integriert man durch Substitution, so bekommt man:

$$W_i = \frac{3a}{(n-1)(v^{1/3} - \beta v_0^{1/3})^{n-1}}, \tag{10}$$

und weiter:

$$C_a = \frac{a \cdot v^{1/3} \cdot \alpha}{(v^{1/3} - \beta v_0^{1/3})^n}, \tag{11}$$

$$a = \frac{n-1}{3} \cdot W_i \cdot (v^{1/3} - \beta v_0^{1/3})^{n-1} = \frac{C_a (v^{1/3} - \beta v_0^{1/3})^n}{v^{1/3} \cdot \alpha} \tag{12}$$

$$\frac{C_a}{a \cdot W_i} = \frac{n-1}{3} \cdot \frac{v^{1/3}}{(v^{1/3} - \beta v_0^{1/3})}. \tag{13}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 743 (1919).

Beim Siedepunkt ist für mehratomige Stoffe das Volumen v im Mittel zirka das 1·45 fache des Volumens bei 0° A. β ist gleich 0·242 für $n = 5$ und man bekommt also für diese Potenz $n = 5$:

$$\frac{C_a}{\alpha \cdot W_i} = \frac{4}{3} \cdot 1{\cdot}27 = 1{\cdot}69.$$

In der Tat geben die vielatomigen Stoffe, die ich früher in den obengenannten Abhandlungen geprüft habe, im Mittel fast diesen Wert für diese Konstante, und dieses spricht für die fünfte Potenz, und auch das nach (10) geprüfte Verhältnis der W_i stimmt am besten für $n = 5$.

Wiborg (Finnland), den 8. Februar 1919.

Der Sättigungsdruck, berechnet aus der Temperatur, Verdampfungswärme und dem Molarvolumen der Flüssigkeit, unter Anwendung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes.

Von

K. K. Järvinen.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 3. 19.)

Das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf erklärt sich kinetisch so, dass in der Zeiteinheit ebenso viele Moleküle aus dem Dampf in die Flüssigkeit wie aus der Flüssigkeit in den Dampf überspringen. Wenn man nun diese Anzahl und die dabei transportierten Energiemengen, welche natürlicherweise beim Gleichgewicht gleich sein müssen, auf zwei Wegen berechnet, so bekommt man eine Funktion zur Berechnung des Sättigungsdruckes. Das habe ich im folgenden unter Anwendung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes getan, für welches ich hier sogleich die im folgenden nötigen Tabellen herleite. Das Gesetz lautet: Unter N-Molekülen beträgt die Anzahl derjenigen, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v+dv$ liegt,

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{27}{8}}\cdot\frac{Nv^2}{u^3}\cdot e^{-\frac{3v^2}{2u^2}}\cdot dv, \tag{1}$$

worin u diejenige sogenannte quadratische Geschwindigkeit bedeutet, die der mittleren lebendigen Kraft der Moleküle entspricht[1]). Wenn u zur Einheit also gleich 1 gesetzt und die relative Geschwindigkeit $v/u = c$ bezeichnet wird, so ist die relative Anzahl für die Gesamtanzahl $N=1$:

$$\frac{4{\cdot}1459\,.\,c^2dc}{e^{1{\cdot}5c^2}}. \tag{2}$$

Bezeichnen wir: $$y = \frac{4{\cdot}1459\,.\,c^2}{e^{1{\cdot}5c^2}} \tag{3}$$

[1]) W. Nernst, Theor. Chemie, 7. A. S. 206.

und zeichnen eine Linie mit c als Abszisse, y als Ordinate, so bekommen wir die Fig. 1.

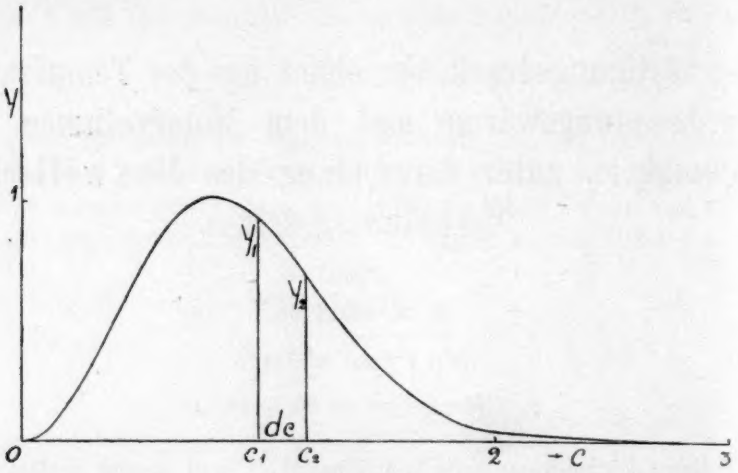


Tabelle 1.

Berechnet nach der Formel $y = \frac{4{\cdot}1459 \cdot c^3}{e^{1{\cdot}5\,c^3}}$.

c	y	c	$y \cdot 10^5$	c	$y \cdot 10^8$	c	$y \cdot 10^{12}$
0	0	2·00	4111·	3·00	5116·	4·00	2503·
0·1	0·04084	2·05	3186·	3·05	3357·	4·05	1409·
0·2	0·1562	2·10	2450·	3·10	2187·	4·10	781·0
0·3	0·3260	2·15	1865·	3·15	1414·	4·15	431·8
0·4	0·5218	2·20	1410·	3·20	905·9	4·20	237·0
0·5	0·7122	2·25	1057·	3·25	575·8	4·25	128·7
0·6	0·8698	2·30	785·0	3·20	363·4	4·30	69·26
0·7	0·9740	2·35	577·5	3·35	227·4	4·35	36·94
0·8	1·0160	2·40	422·3	3·40	141·2	4·40	19·62
0·9	0·9963	2·45	305·7	3·45	86·94	4·45	10·34
1·0	0·9249	2·50	219·8	3·50	53·14	4·50	5·401
1·1	0·8170	2·55	156·5	3·55	32·24		
1·2	0·6885	2·60	110·6	3·60	19·38	4·60	1·474
1·3	0·5552	2·65	77·49	3·65	11·57		
1·4	0·4295	2·70	53·88	3·70	6·848	4·70	0·3729
1·5	0·3192	2·75	37.12	3·75	4·024		
1·6	0·2281	2·80	25·39	3·80	2·345	4·80	0·09333
1·7	0·1570	2·85	17·22	3·85	1·357		
1·8	0·1041	2·90	11·58	3·90	0·7784	4·90	0·02276
1·9	0·06659	2·95	7·729	3·95	0·4435		
						5·00	0·00537

c	y
6·00	$5{\cdot}274 \cdot 10^{-22}$
7·00	$2{\cdot}441 \cdot 10^{-30}$

Die Anzahl der Moleküle, deren Geschwindigkeit zwischen c_1 und $c_2 = c_1 + dc$ liegt, ist also gleich der Fläche $y_1 y_2 c_1 c_2$ und die Gesamtanzahl gleich der Fläche $oy_1 co$. Man kann nun die Integration ausführen, indem man mit dem Planimeter die Flächen ausmisst. Aber man bekommt sehr genaue Resultate, wenn man eine Tabelle 1 nach der Gleichung (3) für y und c mit gleichen Intervallen ($h = 0{\cdot}05$) berechnet, und dann nach der Simpsonschen Formel integriert. Die Formel lautet:

$$x = \int_{c_0}^{c_{2n}} y\,dc = \frac{h}{3}\left(y_0 + 4y_1 + 2y_2 + 4y_3 + 2y_4 + \cdots + y_{2n}\right).$$

Sie gibt, wenn man die Werte der Tabelle 1 benutzt, z. B.:

$$x = \int_{2{\cdot}00}^{2{\cdot}10} y\,dc = \frac{0{\cdot}05}{3}\left(4111 + 4{\cdot}3186 + 2450\right)\cdot 10^{-5} = 3{\cdot}218\,.\,10^{-5}.$$

Die Tabelle 2 ist auf diese Weise berechnet worden.

Im folgenden braucht man die Restwerte des Integrals $z = \int_{c}^{\infty} y\,dc$, d. i. die Anzahl aller derjenigen Moleküle, welche eine grössere Geschwindigkeit als c haben, zu wissen. Dieselben bekommt man, wenn man die x der Tabelle 2 sukzessive addiert. Z. B. von $c = 4{\cdot}35$ bis ∞ ist:

$$z = (20{\cdot}96 + 3{\cdot}806 + 4{\cdot}161 + 0{\cdot}01)\,.\,10^{-13} = 2{\cdot}89\,.\,10^{-12}.$$

Die Tabelle 3 enthält die auf diese Weise berechneten z-Werte. Die a sind das Verhältnis der benachbarten z und b die Differenz der a-Werte. Wie man aus dem gleichmässigen Anwachsen der a und b sieht, ist die Tabelle ohne wesentliche Fehler und auf ca. ein Tausendstel genau.

Die Zwischenwerte der Tabelle 3 konnten durch geradlinige Interpolation berechnet werden, aber die Werte sind auf mehrere Prozente unsicher. Genaue Werte erhält man auf folgende Weise. Es werde das z gesucht, welches dem c entspricht. c_1 sei der nächst kleinere und c_2 der nächst grössere Tabellenwert, entsprechend den z_1 und z_2. Dann ist:

$$z = \frac{z_1}{a^e};\ (4) \qquad e = \frac{c - c_1}{c_2 - c_1}. \qquad (5)$$

Z. B. sucht man das z, welchem $c = 3{\cdot}467$ entspricht:

$$\begin{aligned} c_1 &= 3{\cdot}45, \quad & z_1 &= 8{\cdot}636\,.\,10^{-8}, \\ c &= 3{\cdot}467, & z &= ? \\ c_2 &= 3{\cdot}50, & z_2 &= 5{\cdot}199\,.\,10^{-8}, \end{aligned}$$

$$a = \frac{z_1}{z_2} = 1{\cdot}661,$$

und man bekommt:

$$e = 0{\cdot}34 \quad \text{und} \quad z = 7{\cdot}268 \,.\, 10^{-8}.$$

Eine geradlinige Interpolation gibt den um 3% fehlerhaften Wert $7{\cdot}468 \,.\, 10^{-8}$. Sucht man c, wenn z gegeben ist, so benutzt man die folgenden aus den vorigen erhaltenen Formeln:

$$e = \frac{\lg z_1 - \lg z}{\lg a}; \quad c = c_1 + (c_2 - c_1) \,.\, e. \tag{6}$$

Tabelle 2.

Die Werte des Integrals $x = \int_{c_1}^{c_2} y\,dc$, zwischen den Grenzen c_1 und c_2, berechnet aus der Tabelle 1 mittelst der Simpsonschen Formel.

$c_1 \to c_2$	x	$c_1 \to c_2$	x
$0 \to 1$	0·6083		
1—2	0·3842		
2·00—2·10	$3{\cdot}218 \,.\, 10^{-3}$	2·00—2·05	$1{\cdot}816 \,.\, 10^{-3}$
2·10—2·20	1·887	2·05—2·15	2·475
2·20—2·30	1·071	2·15—2·25	1·427
2·30—2·40	$5{\cdot}862 \,.\, 10^{-4}$	2·25—2·35	$7{\cdot}958 \,.\, 10^{-4}$
2·40—2·50	3·108	2·35—2·45	4·287
2·50—2·60	1·594	2·45—2·55	2·236
2·60—2·70	$7{\cdot}907 \,.\, 10^{-5}$	2·55—2·65	1·127
2·70—2·80	3·796	2·65—2·75	$5{\cdot}502 \,.\, 10^{-5}$
2·80—2·90	1·764	2·75—2·85	2·599
2·90—3·00	$7{\cdot}935 \,.\, 10^{-6}$	2·85—2·95	1·188
3·00—3·10	3·455	2·95—3·05	$5{\cdot}258 \,.\, 10^{-6}$
3·10—3·20	1·458	3·05—3·15	2·253
3·20—3·30	$5{\cdot}954 \,.\, 10^{-7}$	3·15—3·25	$9{\cdot}356 \,.\, 10^{-7}$
3·30—3·40	2·357	3·25—3·35	3·762
3·40—3·50	$9{\cdot}035 \,.\, 10^{-8}$	3·35—3·45	1·465
3·50—3·60	3·358	3·45—3·55	$5{\cdot}531 \,.\, 10^{-8}$
3·60—3·70	1·209	3·55—3·65	2·022
3·70—3·80	$4{\cdot}215 \,.\, 10^{-9}$	3·65—3·75	$7{\cdot}166 \,.\, 10^{-9}$
3·80—3·90	1·425	3·75—3·85	2·460
3·90—4·00	$4{\cdot}671 \,.\, 10^{-10}$	3·85—3·95	$8{\cdot}190 \cdot 10^{-10}$
4·00—4·10	1·487	3·95—4·05	2·643
4·10—4·20	$4{\cdot}575 \,.\, 10^{-11}$	4·05—4·15	$8{\cdot}275 \,.\, 10^{-11}$
4·20—4·30	1·369	4·15—4·25	2·514
4·30—4·40	$3{\cdot}944 \,.\, 10^{-12}$	4·25—4·35	$7{\cdot}378 \,.\, 10^{-12}$
4·40—4·50	1·106	4·35—4·45	2·096
4·50—5·00	$4{\cdot}161 \,.\, 10^{-13}$	4·45—4·50	$3{\cdot}806 \,.\, 10^{-13}$
5·00 — ∞	$< 1{\cdot}0 \,.\, 10^{-15}$	4·50—5·00	$4{\cdot}161 \,.\, 10^{-13}$
		5·00— ∞	$< 1{\cdot}0 \,.\, 10^{-15}$

Tabelle 3.

Die Restwerte des Integrals $z = \int_c^\infty y\,dc$, berechnet aus der Tabelle 2 (durch Addition).

c	z	a	$b \times 10^3$	c	z	a	$b \times 10^3$	c	z	a	$b \times 10^3$
0	1·000										
1·00	$3{\cdot}917 \cdot 10^{-1}$										
2·00	$7{\cdot}381 \cdot 10^{-3}$										
		1·326		3·00	$5{\cdot}887 \cdot 10^{-6}$			4·00	$2{\cdot}136 \cdot 10^{-10}$		
2·05	5·565	1·338	12	3·05	3·798	1·550	12	4·05	1·182	1·807	15
2·10	4·163	1·347	9	3·10	2·432	1·562	12	4·10	$6{\cdot}490 \cdot 10^{-11}$	1·822	10
2·15	3·090	1·358	11	3·15	1·545	1·574	13	4·15	3·541	1·832	17
2·20	2·276	1·369	11	3·20	$9{\cdot}735 \cdot 10^{-7}$	1·587	11	4·20	1·915	1·849	16
2·25	1·663	1·380	11	3·25	6·091	1·598	13	4·25	1·027	1·865	15
2·30	1·205	1·390	10	3·30	3·781	1·611	13	4·30	$5{\cdot}46 \cdot 10^{-12}$	1·880	10
2·35	$8{\cdot}670 \cdot 10^{-4}$	1·402	12	3·35	2·329	1·624	12	4·35	2·89	1·89	10
2·40	6·187	1·411	9	3·40	1·424	1·636	12	4·40	1·52	1·90	10
2·45	4·383	1·423	12	3·45	$8{\cdot}636 \cdot 10^{-8}$	1·648	13	4·45	$8{\cdot}0 \cdot 10^{-13}$	1·92	20
2·50	3·079	1·434	11	3·50	5·199	1·661	13	4·50	4·2	1·93	10
2·55	2·147	1·445	11	3·55	3·105	1·674	13	—			
2·60	1·485	1·456	11	3·60	1·841	1·687	13	5·00	$< 1{\cdot}0 \cdot 10^{-15}$		
2·65	1·020	1·469	13	3·65	1·083	1·700	13				
2·70	$6{\cdot}942 \cdot 10^{-5}$	1·479	10	3·70	$6{\cdot}321 \cdot 10^{-9}$	1·713	13				
2·75	4·693	1·492	13	3·75	3·662	1·728	15				
2·80	3·146	1·503	11	3·80	2·106	1·739	11				
2·85	2·094	1·515	12	3·85	1·202	1·752	13				
2·90	1·382	1·526	11	3·90	$6{\cdot}807 \cdot 10^{-10}$	1·766	14				
2·95	$9{\cdot}056 \cdot 10^{-6}$	1·538	12	3·95	3·825	1·780	14				
3·00	5·887	1·550	12	4·00	2·136	1·791	11				
3·05	3·798			4·05	1·182	1·807	16				

Z. B. für $z = 7{\cdot}268 \,.\, 10^{-8}$ bekommt man:

$$c = \frac{\lg 8{\cdot}636 - \lg 7{\cdot}268}{\lg 1{\cdot}661} = \frac{0{\cdot}9363 - 0{\cdot}8614}{0{\cdot}2204} = 0{\cdot}34\,,$$

$$c = 3{\cdot}45 + 0{\cdot}05 \,.\, 0{\cdot}34 = 3{\cdot}467.$$

Es wäre auch möglich, eine einfache Formel $c = f(z)$ für begrenzte Intervalle mittelst den a und b herzuleiten.

Die Tabelle 3 gibt also die relative Anzahl der Moleküle an, welche eine grössere Geschwindigkeit als c haben. Im folgenden muss man auch die mittlere sogenannte quadratische Geschwindigkeit wissen, welche der mittleren Energie dieser Moleküle entspricht. Diese ist nicht ganz dieselbe wie die mittlere Geschwindigkeit c_1 der Moleküle. Aber hier müssen sie sehr nahe gleich gross sein, denn wenn c ein wenig wächst, nimmt z sehr schnell ab, und es kann c_1 also nicht viel grösser als c sein. c_1 ist leichter zu berechnen als die quadratische Geschwindigkeit und kann man sie auf folgende Weise erhalten. Wenn man den Ausgangswert z. B. 2·85 mit c_0 bezeichnet und $\triangle c = 0{\cdot}05$, so sind die folgenden Tabellenwerte $c_0 + \triangle c = 2{\cdot}90$, $c_0 + 2\,\triangle c = 2{\cdot}95$ usw. und die entsprechenden z-Werte $z_0 = 2{\cdot}094 \,.\, 10^{-5}$, $z_1 = 1{\cdot}382 \,.\, 10^{-5}$, $z_2 = 0{\cdot}906 \,.\, 10^{-5}$ usw. Es gibt $z_0 - z_1 = 0{\cdot}712 \,.\, 10^{-5}$ Moleküle, welche die Geschwindigkeit von $c_0 = 2{\cdot}85$ bis $c_0 + \triangle c = 2{\cdot}90$ haben. Die mittlere Geschwindigkeit ist $2{\cdot}875 = c = c_0 + 0{\cdot}025$, wie ich durch Berechnung in kleineren Intervallen gefunden habe. Weiter gibt es $z_1 - z_2$-Moleküle mit der mittleren Geschwindigkeit $c + \triangle c$ usw. Addiert man alle Produkte dieser Zahlen und dividiert durch die Gesamtanzahl z_0, so bekommt man die mittlere Geschwindigkeit c_1 wie folgt:

$$\begin{aligned}
c(z_0 - z_1) &= c(z_0 - z_1), \\
(c + \triangle c)(z_1 - z_2) &= c(z_1 - z_2) + \triangle c(z_1 - z_2), \\
(c + 2\,\triangle c)(z_2 - z_3) &= c(z_2 - z_3) + \triangle c(2\,z_2 - 2\,z_3), \\
(c + 3\,\triangle c)(z_3 - z_4) &= c(z_3 - z_4) + \triangle c(3\,z_3 - 3\,z_4), \\
- \quad & - \quad - \quad - \quad -
\end{aligned}$$

$$\text{Die Summe} = cz_0 \qquad + \triangle c(z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + \cdots),$$

$$c_1 = \qquad c + \triangle c\,\frac{z_1 + z_2 + z_3 + \cdots}{z_0},$$

$$c_1 = c_0 + 0{\cdot}025 + 0{\cdot}05\,\frac{z_1 + z_2 + z_3 \cdots}{z_0}. \qquad (7)$$

Für $c_0 = 2{\cdot}85$ bekommt man:

$$c_1 = 2{\cdot}850 + 0{\cdot}025 + 0{\cdot}05\,\frac{(1{\cdot}382 + 0{\cdot}906 + \cdots)\,10^{-5}}{2{\cdot}094\,.\,10^{-5}}\,,$$
$$= 2{\cdot}850 + 0{\cdot}025 + 0{\cdot}05\,.\,1{\cdot}87\,,$$
$$= 2{\cdot}969\,.$$

Hier ist also die mittlere Geschwindigkeit nur um 0·119 grösser als c_0. Für grössere c_0 wird die Differenz kleiner, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Tabelle 4.

Die mittlere Geschwindigkeit c_1 derjenigen Moleküle, welche eine grössere Geschwindigkeit als c haben.

c	c_1	$c_1 - c$	Differenz
2·000	2·167	0·167	
			0·033
2·500	2·634	0·134	
			0·021
3·000	3·113	0·113	
			0·016
3·500	3·597	0·097	
			0·010
4·000	4·087	0·087	

Die Zwischenwerte können geradlinig interpoliert werden.

Berechnung des Sättigungsdruckes.

Nach der kinetischen Theorie wird der Dampfdruck durch die Stösse der Moleküle verursacht. Alle Dampfmoleküle, welche dabei die Flüssigkeitsoberfläche treffen, werden aber von der Flüssigkeit wegen der Molekularattraktion absorbiert. Damit Gleichgewicht bestehe, müssen also ebenso viele Moleküle in der Zeiteinheit aus der Flüssigkeit in den Dampf überspringen. Diese Anzahl kann berechnet werden. Die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle sowohl im Dampf wie in der Flüssigkeit ist nach der kinetischen Theorie:

$$c = \sqrt{\frac{3p}{d}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}\,, \qquad (8)$$

worin p der Druck, d die Dampfdichte, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und M das Molargewicht ist. Die Druckwirkung eines Stosses ist $2mc$, wenn m das Gewicht eines Moleküls ist, und $p = x\,.\,2mc$, wenn x die Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit ist. Wenn nun alle Stösse senkrecht mit derselben Geschwindigkeit erfolgten, so würde x die wirkliche Anzahl der von der Flüssigkeit pro Flächeneinheit in der Zeiteinheit absorbierten Moleküle sein. In der Wirklichkeit ist x nur von derselben Grössenordnung. Die Anzahl x_1 derjenigen Stösse, welche aus dem Inneren gegen die Flüssigkeitsoberfläche erfolgen, muss sehr viel grösser sein, denn sie müssen, dem sehr

viel grösseren Binnendruck p_a Gegengewicht halten. Es ist $p_a = x_1 . 2mc$. Von diesen x_1-Molekülen können nur x in den Dampf gelangen, wenn Gleichgewicht besteht. Die übrigen besitzen nicht die dazu nötige grössere Geschwindigkeit und Energie. Das Verhältnis $z = \frac{p}{p_a} = \frac{x . 2mc}{x_1 . 2mc} = \frac{x}{x_1}$ zeigt also an, ein wie grosser Teil von allen gegen die Flüssigkeitsoberfläche vom Inneren her stossenden Molekülen in den Dampf gelangen. p ist der Sättigungsdruck, und der Binnendruck p_a kann aus meinen Formeln[1]):

$$p_a = \frac{a}{v^{7/3}}; \qquad a = 55{\cdot}06 . W_i . v^{4/3}, \tag{9}$$

$$p_a = \frac{55{\cdot}06 . W_i}{v}, \tag{10}$$

für einatomige Stoffe berechnet werden, wenn für die Atomattraktion das Gesetz $\frac{m^2 k}{r^5}$ angenommen wird. Darin ist W_i die innere molare Verdampfungswärme in Kalorien und v das Molarvolumen in Kubikzentimeter. Also ist:

$$z = \frac{p}{p_a} = \frac{p . v}{55{\cdot}06 . W_i}. \tag{11}$$

Nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz kann man nun berechnen, von welcher relativen Geschwindigkeit c aufwärts die relative Anzahl der Moleküle gleich z ist[2]). Aus der Tabelle 4 kann man wieder entnehmen, welche die mittlere relative Geschwindigkeit c_1 dieser Moleküle ist. Die Flüssigkeit verliert also pro jedes verdampfende Molekül im Mittel die relative Energiemenge $mc_1^2/2$. Sie muss aber auch dieselbe Energiemenge durch die vom Dampf in die Flüssigkeit gelangenden Moleküle gewinnen. Die Dampfmoleküle haben im Mittel die Energie $mc^2/2 = \frac{m}{2} \cdot \frac{3RT}{M} = \frac{3RT}{2N}$ und bekommen noch dazu beim Fallen in die Flüssigkeit die Energie der inneren Verdampfungswärme W_i/N, worin N die Anzahl der Moleküle in einem Mol ist, also gewinnt die Flüssigkeit insgesamt die Energiemenge:

$$\frac{mc_3^2}{2} = \frac{W_i}{N} + \frac{3RT}{2N},$$

welche der Geschwindigkeit

$$c_3 = \sqrt{\frac{2W_i + 3RT}{M}}$$

[1]) Über die Molekularattraktion. IV, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 737 (1919).
[2]) Aus der Tabelle 3 entnimmt man diese c-Werte.

entspricht. Die mittlere Geschwindigkeit war $c = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$, also ist die relative Geschwindigkeit:

$$c_2 = \frac{c_3}{c} = \sqrt{\frac{2W_i + 3RT}{M}} : \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{2W_i}{3RT} + 1}, \quad (12)$$

welche die Dampfmoleküle im Mittel erlangen, wenn sie in die Flüssigkeit kommen. Die verlorenen und gewonnenen Energiemengen $\frac{mc_1^2}{2}$ und $\frac{mc_2^2}{2}$ müssen gleich sein und somit auch $c_1 = c_2$[1]).

Anwendungen der Formeln.

Die Verdampfungswärme W_i des Quecksilbers ist nach Kurbatow bei 360° 13600. Thermodynamisch berechnete ich aus den Sättigungsdrucken durchgehend von 5 bis 10% höhere Werte. Auch diese Werte sind unsicher und divergierend. Nach meiner vorigen Abhandlung[2]) kann man die Verdampfungswärme aus der spezifischen Wärme, welche genauer bekannt ist, berechnen. Gleichung (6) gibt $W_i = \frac{3}{4}\frac{C_a}{\alpha}$, wenn C_a die aus der Molekularattraktion herrührende Teil der spezifischen Wärme und α der Ausdehnungskoeffizient ist. Bei 0° gibt diese Formel:

$$W_i = \frac{3}{4}\,\frac{200{\cdot}6\,.\,0{\cdot}0337 - 2{\cdot}981}{1{\cdot}816\,.\,10^{-4}} = 15338.$$

Aus diesem Wert können dann die W_i bei verschiedenen Temperaturen nach der Formel $W_i = k/v^{4/3}$ berechnet werden, wonach W_i der Potenz 4/3 des Volumens umgekehrt proportional ist. Man bekommt so, weil $W_i = W_i + 1{\cdot}99\,T$ ist:

t	W_i	W_i
0°	15338	15881
100	14973	15715
200	14617	15558
300	14269	15409
360	14064	15324

Für die Sättigungsdrucke nehme ich die Werte von Young, welche sehr gut mit den neuesten Werten von Laby und Smith und Menzies übereinstimmen. Z. B. für 360° ist $p = 803{\cdot}7$ mm $= 1{\cdot}058$ Atm. und nach Gl. (10) $p_a = \frac{55{\cdot}06\,.\,14064}{15{\cdot}75} = 49150$ Atm. und $x = \frac{p}{p_a} = \frac{pv}{55{\cdot}06\,.\,W_i} =$

[1]) In diesen Formeln ist die innere Verdampfungswärme W_i zu benutzen, weil ja beim Gleichgewicht keine äussere Arbeitsleistung in Frage kommt.

[2]) Über die Molekularattraktion. IV, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 737 (1919).

$2{\cdot}153 \,.\, 10^{-5}$. Nach der Tabelle 3 ist der entsprechende $c = 2{\cdot}847$. Das heisst von je $1/2.153 \,.\, 10^{-5} = 46500$ Flüssigkeitsmolekülen gibt es ein, welches die relative Geschwindigkeit 2·847 oder eine grössere besitzt. Die mittlere Geschwindigkeit aller dieser Moleküle ist nach der Tabelle 4 um 0·120 grösser und also $c_1 = 2{\cdot}967$. Diese mittlere Geschwindigkeit besitzen also die verdampfenden Moleküle. Andererseits erlangen wieder die Moleküle, welche in die Flüssigkeit aus dem Dampfe absorbiert werden, nach der Gleichung (12) die mittlere Geschwindigkeit:

$$c_2 = \sqrt{\frac{2\,W_i}{3{\cdot}1{\cdot}985\,T} + 1} = \sqrt{\frac{2\,.\,14064}{3{\cdot}1{\cdot}985\,.\,633} + 1} = 2{\cdot}909\,.$$

Diese Werte sollten gleich sein und die Differenz ist auch nur $c_1 - c_2 = +\,0{\cdot}058$. Bei niedrigeren Temperaturen ist dieselbe noch kleiner, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

t	z	c	c_1	c_2	$c_1 - c_2$
100°	$6{\cdot}468 \,.\, 10^{-9}$	3·698	3·791	3·806	−0·015
200	$4{\cdot}204 \,.\, 10^{-7}$	3·289	3·393	3·373	+0·020
300	$6{\cdot}480 \,.\, 10^{-6}$	2·989	3·102	3·060	+0·042
360	$2{\cdot}153 \,.\, 10^{-5}$	2·847	2·967	2·909	+0·058

Man kann auch umgekehrt den Sättigungsdruck berechnen, obgleich hier u. a. wegen den unsicheren Daten die Übereinstimmung nicht gut sein kann. Man beobachte auch, dass ein kleiner Zuwachs in c unverhältnismässig viel auf z wirkt, z. B. wenn c von 4·35 bis 4·40 wächst, so nimmt z von $2{\cdot}89 \,.\, 10^{-12}$ bis $1{\cdot}52 \,.\, 10^{-12}$ ab und also auch p im gleichen Verhältnis. Z. B. für 0° bekommt man nach der Gleichung (12) $c_2 = 4{\cdot}454 = c_1$ und daraus nach der Tabelle 4 $c = 4{\cdot}374$. Die Tabelle 3 gibt für diesen Wert $z = 2{\cdot}238 \,.\, 10^{-12} = \frac{p}{p_a}$. Nach der Gleichung (10) bekommt man $p_a = 57230$ Atm. und also $p = p_a \,.\, z = 57230{\cdot}2{\cdot}238 \,.\, 10^{-12} = 1{\cdot}28 \,.\, 10^{-71}$ Atm. oder $p = 0{\cdot}000097$ mm *Hg*. Hertz hat 0·00019 und Regnault 0·02 gefunden.

Für mehratomige Stoffe gelten die obigen Formeln nicht exakt. Man kann sie aber in Mangel an besseren unverändert für zweiatomige Stoffe anwenden. Für Sauerstoff ist beim Siedepunkt −182·4° C. $W_i = 1840$, $W_i = 1659$, $v = 28{\cdot}0$ ccm und $p = 1$ Atm. Man bekommt $p_a = 4108$ Atm. und $z = 1/4108 = 2{\cdot}424 \,.\, 10^{-4}$, $c = 2{\cdot}539$, $c_1 = 2{\cdot}671$, $c_2 = 2{\cdot}674$ und $c_1 - c_2 = -\,0{\cdot}003$. Die Übereinstimmung ist vorzüglich.

Für Stickstoff ist $W_i = 1287$, $z = 4{\cdot}867 \,.\, 10^{-4}$, $c = 2{\cdot}435$, $c_1 = 2{\cdot}574$, $c_2 = 2{\cdot}558$ und $c_1 - c_2 = +\,0{\cdot}016$.

Für mehratomige Stoffe können die Formeln in meiner obengenannten Abhandlung benutzt werden. Aus den Gleichungen (9) und (12) erhält man:

$$p_a = \frac{55{\cdot}06 \,.\, W_i}{v^{2/3}(v^{1/3} - \beta v_0^{1/3})}.$$

Beim Siedepunkt ist im Mittel das Molvolumen v 1·45mal grösser als das Volumen v_0 beim $0^0 A$ und $\beta = 0{\cdot}242$. Setzt man diese Mittelwerte ein, so bekommt man: $p_a = \frac{70{\cdot}04\, W_i}{v}$. Rechnet man übrigens auf gleiche Weise wie früher, so bekommt man für verschiedene Stoffe folgende Werte beim Siedepunkt, wenn für W_i der Mittelwert von allen vorhandenen Daten in Landolt-Börnsteins Phys.-chem. Tabellen, 1912, genommen wird.

Stoff	W_i	p_a	z	c	c_1	c_2	$c_1 - c_2$
Sauerstoff	1659	4108	$2{\cdot}424 \,.\, 10^{-4}$	2·539	2·671	2·674	— 0·003
Stickstoff	1287	2054	$4{\cdot}867 \,.\, 10^{-4}$	2·435	2·574	2·558	+ 0·016
Benzol	6610	4839	$2{\cdot}066 \,.\, 10^{-4}$	2·555	2·687	2·700	— 0·013
Äther	5940	3911	$2{\cdot}557 \,.\, 10^{-4}$	2·526	2·659	2·735	— 0·076
Methylbutyrat	7290	4006	$2{\cdot}497 \,.\, 10^{-4}$	2·529	2·662	2·745	— 0·063
n-Pentan	5520	3275	$3{\cdot}053 \,.\, 10^{-4}$	2·502	2·636	2·650	— 0·014
Toluol	7160	4469	$2{\cdot}238 \,.\, 10^{-4}$	2·544	2·676	2·704	— 0·028

Die Übereinstimmung der Theorie mit den Tatsachen ist so gut wie nur erwartet werden konnte. Erstens sind die Formeln nicht endgültig und genau insbesondere für mehratomige Stoffe. Auch die Daten sind im allgemeinen nicht genügend genau, z. B. die Angaben über Verdampfungswärmen variieren von den hier benutzten Werten um mehrere Prozente. Wären die hier benutzten Annahmen: u. a. die kinetische Gastheorie und mein Gesetz der Molekularattraktion nicht in der Hauptsache richtig, so wären die Werte von c_1 und c_2 kaum von derselben Grössenordnung gewesen.

Wiborg (Finnland), den 4. März 1919

Über einen eigenartigen Fall rhythmischer Kristallordnung.

Von

Dr. Ing. **M. Hofsäss**, Karlsruhe.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 7. 19.

Bringt man auf Gelatinegallerte, die Kaliumbichromat enthält, einen Tropfen Silbernitrat, so entstehen zahlreiche feine konzentrische Ringe, in welchen rotes Silberchromat angehäuft ist. Die Zwischenzonen sind dagegen praktisch frei von Silberchromat und deshalb ungefärbt und glasklar[1]). Auch mit anderen chemisch aufeinander einwirkenden Stoffen lassen sich derartige Ringpräparate herstellen. Indessen ist diese Erscheinung rhythmischer Stoffanhäufung keineswegs nur bei chemisch aufeinander wirkenden Stoffen zu beobachten, sondern sie tritt auch ein, wenn ein erkaltender Schmelzfluss erstarrt[2]), wenn ein einzelner Stoff aus einem Lösungsmittel auskristallisiert oder die Lösung austrocknet. Man nennt im letzteren Falle die entstehenden Ringe Austrocknungsringe.

In seinem Buche „Geologische Diffusionen" bespricht R. E. Liesegang[3]) diese rhythmischen Fällungen und weist an Hand von zahlreichen Beispielen nach, welche grosse Bedeutung diesen Erscheinungen bei den Gesteinsbildungen (Achat, gebänderte Feuersteine u. a.) und im allgemeinen geologischen Aufbau zukommt.

Auch auf dem Gebiet der organischen Materie sind derartige rhythmische Bildungen bekannt. Nach Küster[4]) — Über rhythmische Strukturen im Pflanzenreich[5]) — haben wir zu unterscheiden zwischen

[1]) R. E. Liesegang, Naturw. Wochenschr. **11**, 353 (1896).

[2]) D. Vorländer und J. Ernst: „Über rhythmisches Erstarren". Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 521 (1919). Diese Erscheinung ist nach den Verf. sehr selten, sie war unter Tausenden von Stoffen nur bei einigen wenigen zu beobachten.

[3]) 1913.

[4]) Die Naturwissenschaften 1914, S. 73.

[5]) Ausgezeichnete Beispiele aus der Tierwelt sind in Haeckels „Kristallseelen" wiedergegeben.

Rhythmen, die durch rhythmische Beeinflussungen seitens der Aussenwelt zustande kommen, den sogenannten „äusseren Rhythmen" — Beispiel Jahresringe der Bäume — und solchen, die sich ohne rhythmische Beeinflussung von aussen entwickeln, „innere Rhythmen" oder rhythmische Selbstdifferenzierungen" — Beispiel Panaschierungen von Blättern und Blüten. Küster macht den Versuch, auch die Entstehung der für die trachealen Elemente charakteristischen Wandverdickungen ätiologisch auf das Phänomen der rhythmischen Fällung zurückzuführen; er spricht dabei die Vermutung aus, „dass die rhythmische Ablagerung der Zellwandsubstanz vielleicht vorbereitet und möglich gemacht wird durch die rhythmische Verteilung irgend eines anderen uns bekannten Stoffes, wofür aber ein einwandfreier Beweis erst dann erbracht werden kann, wenn es gelingt, die hypothetischen Stoffe, deren Befähigung zu rhythmischer Ansammlung die Theorie voraussetzt, aus den Zellen zu gewinnen oder doch wenigstens ihr Verhalten im Experimente willkürlich zu beeinflussen."

Bei den oben angeführten bekannten Beispielen handelt es sich um rhythmische Erscheinungen, die schon dem blossen Auge sichtbar sind und Ringe von verhältnismässig grossem Radius aufweisen. Im nachfolgenden soll nun über einen eigenartigen Fall rhythmischer Kristallordnung mit Ringsystemen kleinster Radien berichtet werden (siehe Figur).

Die Erscheinung wurde beobachtet gelegentlich von Kohlenuntersuchungen.

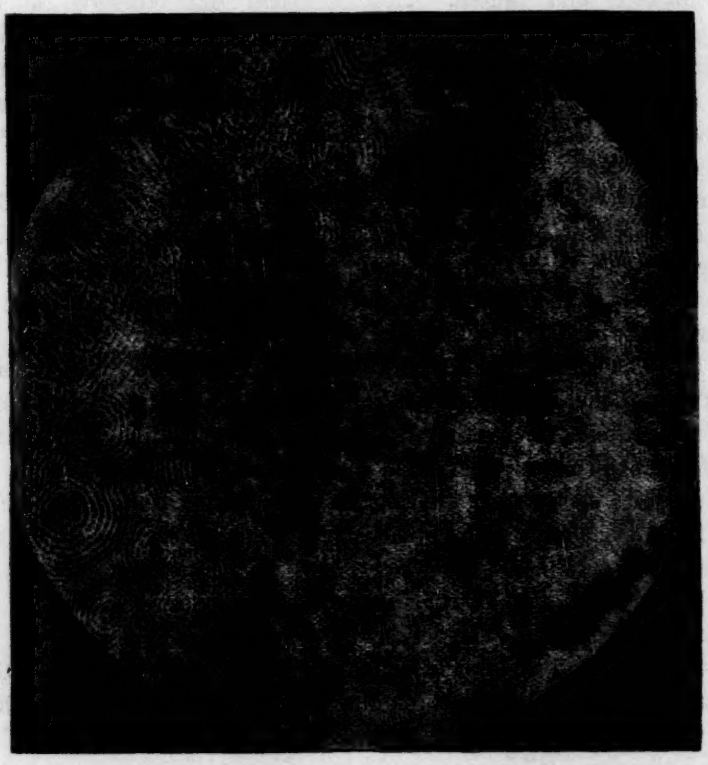
Versuchsausführung: In einem elektrischen Ofen wurden unter vollkommen gleichen Versuchsbedingungen jeweils eine Probe einer Holz-, Braun- und Steinkohle und eines künstlichen Graphits im Sauerstoffstrom verbrannt, die Verbrennungsprodukte unmittelbar in je 20 ccm einer $^1/_{10}$-norm. Natronlauge (einfache Waschflasche) eingeleitet. Nach jeder Versuchsreihe wurde ein Tropfen der Absorptionsflüssigkeit auf einen Objektträger gebracht und nach Trocknung im gewöhnlichen Licht mikroskopisch untersucht.

Während sich die entstandenen Kriställchen bei den Kohleversuchen in den bekannten Dendritenformen von mehr oder weniger grosser Ähnlichkeit lagerten — allgemeine Form elliptisch-exzentisch, an die Blattform des Lebensbaumes oder der Eiche erinnernd — wurde bei einem Versuch mit dem künstlichen Graphit die in nachstehender Figur in etwa 500facher Vergrösserung wiedergegebene auffallende rhythmisch konzentrische Kristallagerung beobachtet.

Diese auffallende Erscheinung verdient in verschiedener Beziehung ganz besondere Beachtung: als „Kraftfelderbild", als beobachtet gelegentlich

von Kohleuntersuchungen und als Analogiebeispiel zu den rhythmischen Erscheinungen wie sie von Liesegang u. a. beschrieben worden sind.

Betrachten wir zunächst das Kraftfelderbild. Jedes Ringgebilde hat einen Kristallisationskern. Die einzelnen Ringe des gleichen Ringsystems sind in gleichen Abständen voneinander gelagert, etwa $^2/_{1000}$ mm[1]). Die



freie Entwicklung dieses Systemes ist gestört, wo Kerne nahe beieinander liegen. Beim Verwachsen zweier Systeme beobachten wir eine Art Lemniskatenbildung, wie sie Liesegang am Beispiel des Marlekor als durch „scheinbar chemische Fernwirkung zweier Diffusionskreise" bespricht[2]). Die Felder zwischen den einzelnen Systemen sind entweder frei von Materie, oder es findet sich daselbst eine Anhäufung kleiner Kerne (Figur Mitte unten). Der linke obere Rand des Bildes, ein Stück vom Rande des mikroskopischen Präparates, lässt die dort zu beobachtende

[1]) Den Ringsystemen — Plattenpräparaten — würden im Raume Systeme konzentrischer Kugeln entsprechen.

[2]) Ann. d. Phys. **19**, 406 (1906); **32**, 1095 (1910).

Dendritenform der Kristallagerung und am äusseren Rande auch die bekannten Austrocknungsringe erkennen, die wegen ihres grossen Radius bei dieser Vergrösserung nahezu als gerade Linien erscheinen.

Die Bezeichnung der beschriebenen Erscheinung als Kraftfelderbild hat vielleicht ihre Berechtigung nicht nur durch ihre äussere Ähnlichkeit mit den aus der Lehre der Physik bekannten Kraftfelderbildern. Durch eine Reihe von Tatsachen ist bekanntlich erwiesen, dass bei grosser Nähe der Moleküle Anziehungskräfte zur Wirkung kommen. Nach Versuchen von Quincke[1]) kann man den Radius der Wirkungsphäre zweier Einzelmoleküle etwa $50 . 10^{-6}$ mm setzen, so dass die von den Molekülkomplexen in unserem Falle ausgehenden Kraftwirkungen recht wohl die Ursache dieser auffallenden Kristallagerung sein könnten.

Treten wir nun der Frage näher, warum in einem Fall der Versuche eine konzentrische Kristallanordnung und in den übrigen Fällen stets eine exzentrische von mehr oder weniger grosser Ähnlichkeit zu beobachten ist. Die Ursache hierfür kann keinesfalls in rein äusserlichen Zufälligkeiten begründet sein[2]). Doch kann hierüber zurzeit nur soviel gesagt werden: Eine konzentrisch-rhythmische Kristallordnung als Folge einer von Molekülen, bzw. Molekülkomplexen ausgehenden Kraftwirkung ist nur möglich, wenn diese dynamisch ordnenden Kräfte nach allen Seiten hin gleichmässig wirken; exzentrische Ordnung der Kristalle ist die Folge polarer Wirkungen.

Die Analogie der besprochenen rhythmischen Mikrokristallagerung mit den rhythmischen Erscheinungen, wie sie z. B. von Liesegang u. a. behandelt wurden, liegt klar zutage und lässt die Vermutung aufkommen, dass vielleicht letztere in den Rhythmen der Mikrowelt ihre letzte Ursache haben. Vergleichen wir in unserem Bilde die Ringe der Mikrosysteme den Bahnen der Planeten um die Sonne, so entsprechen die Austrocknungsringe den Bahnenelementen der Kometen, der sogenannten Weltenbummler, die auf ihrem Wege nicht nur eines, sondern viele Sonnensysteme umkreisen.

---

[1]) E. Riecke, Lehrbuch d. Physik **1**, 244 u. 284 (1905). Es handelte sich bei diesen Versuchen um die Wirkung von Silber auf Wasser.

[2]) Als wesentliches Moment bei den Versuchen ist anzusehen, dass die Verbrennungsprodukte ohne lange und grosse Reibungswiderstände überwinden zu müssen (Trockentürme), unmittelbar in die Absorptionsflüssigkeit eingeleitet wurden.

Karlsruhe, Anfang Juni 1919.

Viskositätsmessungen.

Von

O. Faust.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 6. 19.)

Die Messung der inneren Reibung wird bei Flüssigkeiten mit hoher innerer Reibung (organische Kolloide, zähflüssige Öle u. dgl.) zweckmässig mit Hilfe des Viskosimeters nach Cochius durchgeführt. Die Messung besteht darin, dass die Zeit bestimmt wird, die eine Luftblase gebraucht, um in einer mit der zu messenden Flüssigkeit gefüllten Röhre eine bestimmte Anzahl von Zentimetern bei senkrechter Haltung der Röhre hochzusteigen. Die Technik bedient sich zumeist hierbei einer Röhrenlänge von 50 cm und gibt lediglich die Sekundenzahlen an, die ermittelt wurden[1]). Zumeist wird jedoch versäumt, die Weite der Röhre anzugeben, die das benutzte Viskosimeter hatte, und infolgedessen sind die Zahlen, die nach dieser Methode ermittelt sind, nicht ohne weiteres vergleichbar. Sie werden dies erst, wenn die Röhrenweite angegeben wird, und es ist auch leicht möglich, alsdann die Zahlen in absolute Einheiten umzurechnen.

Wir wollen im folgenden näher darauf eingehen, wie die gemessenen Viskositätszahlen sich mit der Weite der zur Messung benutzten Röhre ändern.

Es liegt von vornherein nahe, eine Analogie zu den Poiseuilleschen Gesetzen zu suchen. Ein Unterschied gegenüber der gleichmässigen Strömung in einer engen Röhre besteht darin, dass in dem Viskosimeter nach Cochius die zu messende Flüssigkeit sich mehr oder weniger in Ruhe befindet, während die aufsteigende Luftblase in Bewegung ist. Es wird jedoch offenbar derselbe Effekt erzielt, wenn man sich die Luftblase festgehalten denkt und das Viskosimeter mit derselben Kraft bewegt, mit der die nicht festgehaltene Luftblase auf-

[1]) Becker, „Die Kunstseide", Verlag von Knapp, Halle, S. 186/187

steigen würde. Bezeichnen wir den Radius der benutzten Viskosimeterröhre (vgl. Fig. 1) mit r und den Radius der darin aufsteigenden Luftblase mit r_1, so muss offenbar für ein und dieselbe Flüssigkeit bei Benutzung von Messröhren mit verschiedenem Radius unter sonst gleichen Umständen die Bedingung erfüllt sein:

$$r - r_1 = \text{Konstans}; \qquad (1)$$

denn der Druck, den die Luftblase auf die zwischen Röhrenwandung und Luftblase liegende Flüssigkeitsschicht ausübt, ist nur abhängig von der Höhe der über der Luftblase stehenden Flüssigkeitssäule. Bei festgehaltener Luftblase und nach unten an der Luftblase vorbei bewegtem Viskosimeter (wie oben angedeutet) hätten wir eine gleichmässige Strömung der Flüssigkeit an der Luftblase vorbei, solange die Bedingungen so gestaltet sind, dass eine Wirbelbildung nicht eintreten kann. Das ist der Fall, wenn die Luftblase so gross gewählt wird, dass sie eine angenähert zylindrische Form annimmt und nicht nach unten zugespitzt ist. Das Poiseuillesche Gesetz besagt, dass bei Strömungen dieser Art in Röhren die durchströmende Flüssigkeitsmenge proportional der vierten Potenz des Röhrenradius ist oder mit anderen Worten, dem Quadrat des Röhrenquerschnittes. In dem vorliegenden Falle erfüllt jedoch das Gebiet, in dem die Strömung vor sich geht, nicht einen Körper von kreisförmigem Querschnitt, sondern der Querschnitt ist in unserem Falle ein Kreisring. Wir haben daher neben der einen äusseren reibenden Fläche, der Röhrenwand, noch eine zweite reibende Fläche in der Wandung der Luftblase selber. Wenn also bei geschlossenen Röhren die Strömungsgeschwindigkeit proportional dem Quadrat des Querschnittes ist, so muss in unserem Falle die Strömungsgeschwindigkeit proportional der vierten Potenz des Querschnittes sein. Der Querschnitt Q des Kreisringes Fig. 1 ist gegeben durch:

Fig. 1.

$$Q = \pi (r^2 - r_1^2). \qquad (2)$$

Durch Kombination mit (1) ergibt sich, da $r + r_1$ sehr angenähert $= 2r$ ist:

$$Q = \text{Konstanz} \cdot 2\pi r, \qquad (3)$$

d. h., dass auch in unserem Falle die Strömungsgeschwindigkeit proportional der vierten Potenz des Radius ist. Die Prüfung dieser Beziehung wurde an einem dickflüssigen Öle vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben und in Fig. 2 in Kurvenform dargestellt.

Tabelle 1.

Versuch I.

	Aufsteigezeit in Sekunden gemessen ccm	berechnet ccm	Röhrendurchmesser mm
1.	8·8	—	24
2.	13·6	13·6	19
3.	16·0	16·2	18
4.	24·8	25·3	16
5.	40·0	43·5	14
6.	74·0	81·8	12

Versuch II.

1.	175	—	22
2.	222	220	20
3.	303	325	18
4.	500	525	16

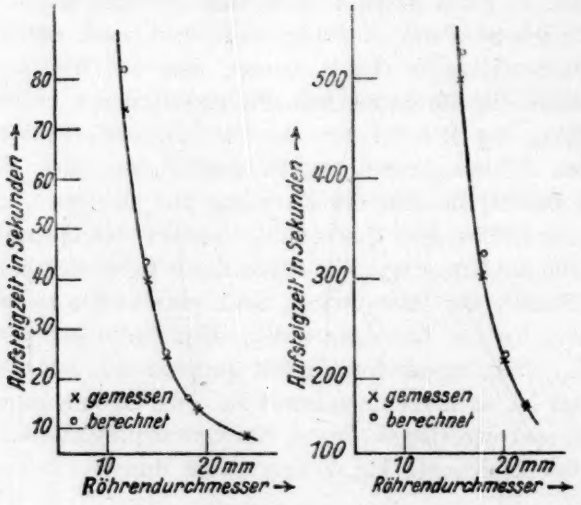


Fig. 2.

Die unter Nr. 1 angegebenen gemessenen Zahlen sind den berechneten Werten zugrunde gelegt. Wie man sieht, weichen die berechneten Zahlen etwas von den gemessenen Zahlen ab. Ein Teil der Abweichung ist darauf zurückzuführen, dass der Durchmesser der zur Messung benutzten Röhren nicht hinreichend gleichmässig war; ein anderer Teil dürfte jedoch darauf zurückzuführen sein, dass die Grösse $r + r_1$, wie oben angegeben, nur angenähert $= 2r$ ist, in Wirklichkeit jedoch um ein Geringes hinter diesem Wert zurückbleibt. Je kleiner

nun der Radius der angewandten Röhre ist, um so mehr macht sich die Abweichung der Grösse $r + r_1$ von $2r$ geltend, und es dürfte bei genauer Messung unter Benutzung von Röhren mit absolut gleichmässigem Durchmesser möglich sein, aus diesen Abweichungen die Dicke der Flüssigkeitsschicht zu bestimmen, die zwischen der Luftblase und der Röhrenwandung sich befindet. Eine solche Bestimmung wäre in mancher Hinsicht von Interesse, da sie auch einen Rückschluss auf die in dünnen Flüssigkeitsschichten wirkenden Molekularkräfte gestattet.

Des weiteren soll erörtert werden, inwiefern die Grösse der zur Messung benutzten Luftblase auf das Resultat der Messung von Einfluss ist.

Der Auftrieb, den die Luftblase in der mit Flüssigkeit gefüllten Röhre erfährt, ergibt sich aus dem Gewicht der Luftblase und der Differenz der spezifischen Gewichte von Flüssigkeit und Blase, d. h. unter sonst gleichen Umständen erfährt eine doppelt so grosse Luftblase auch einen doppelt so grossen Auftrieb. Der Widerstand, den die innere Reibung der zu untersuchenden Flüssigkeit dem Aufsteigen der Luftblase entgegensetzt, ist proportional der reibenden Fläche, und diese reibende Fläche ist in unserem Falle proportional mit der Höhe der Luftblase. Ebenso ist aber auch das Volumen, dem der Auftrieb proportional ist, der Höhe der Luftblase proportional. Es ergibt sich also hieraus, dass die in den Viskosimetern nach Cochius gemessenen Viskositätszahlen unabhängig sein müssen von der Grösse der Luftblase, die man zur Messung benutzt hat. Die Ergebnisse der experimentellen Prüfung dieser Beziehung finden sich in der folgenden Tabelle 2.

Tabelle 2.

Luftblaseninhalt ccm	Röhrendurchmesser	15 mm	18 mm	20 mm
1	Aufsteigzeit in Sekunden	32·2	21·3	17·8
2		33·0	20·6	16·8
3		33·7	21·0	16·6
4		34·0	21·4	16·7
5		34·5	22·0	16·7

Es ergibt sich also, dass besonders für die weiteren Röhren die Aufsteigzeit in weiten Grenzen unabhängig von der Grösse der Blase ist.

Köln-Rottweil Aktiengesellschaft
Fabrik Premnitz, Zentrallaboratorium.